

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel REMOISSENET

PREMIÈRE THÈSE

Étude expérimentale et théorique
de la contribution du mode ferroélectrique
à la diffusivité thermique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Octobre 1967 devant la Commission d'Examen

JURY : MM. J. BOUCHARD Président
L. MARIOT ... Examineur
L. GODEFROY Examineur
J. FRIEDEL ... Examineur invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel REMOISSENET

PREMIÈRE THÈSE

Étude expérimentale et théorique
de la contribution du mode ferroélectrique
à la diffusivité thermique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Octobre 1967 devant la Commission d'Examen

JURY : MM. J. BOUCHARD Président
L. MARIOT ... Examineur
L. GODEFROY Examineur
J. FRIEDEL ... Examineur invité

UNIVERSITÉ DE DIJON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : R. CIRY

Assesseur : J. BOUCHARD

Professeurs

MM. R. CIRY	Géologie
J. DECOMBE	Chimie appliquée
B. D'ORGEVAL-DUBOUCHET	Mécanique
J. BOUCHARD	Radio-Electricité
G. ARNAL	Botanique
R. HUSSON	Biologie générale et animale
J. TIROUFLET	Chimie
L. MARIOT	Physique
J. ARBAULT	Mathématiques
P. BARRET	Chimie
G. CLÉMENT	Physiologie animale
C. BARON	Chimie biologique
C. NOIROT	Zoologie
P. HENRY	Botanique appliquée
R. AMIOT	Chimie-Physique
P. RAT	Géologie
P. VERNIER	Physique
J. CHAUDONNERET	Biologie animale
F. BUGNON	Biologie végétale
M ^{me} G. WATTELLE	Chimie
MM. P. PIGEAUD	Mathématiques
P. FOURNARI	Chimie
J. MORET-BAILLY	Physique
H. TINTANT	Géologie
P. CACHON	Physique
L. GODEFROY	Electronique

Maîtres de Conférences :

MM. A. HANEN	Mathématiques
M. GUYOT	Biologie végétale
G. JOUBERT	Mathématiques
M ^{mes} G. GODEFROY	Physique
F. MORET-BAILLY	Mathématiques
M. P. FEUILLÉE	Géologie

Professeurs honoraires :

MM. R. LAGRANGE
M. DENIS

Conseiller Administratif :

M. G. CHABIN

Qu'il noussoit permis de remercier ici :

Monsieur le Professeur Bouchard pour ses encouragements, ses conseils et les conditions favorables qu'il nous a accordées dans la réalisation de ce travail.

Monsieur le Professeur Godefroy qui a dirigé cette étude et nous a constamment guidé et orienté.

Monsieur le Professeur Mariot pour ses judicieuses remarques et l'aide qu'il nous a apportées.

Monsieur le Professeur Friedel qui a bien voulu faire partie de notre jury après nous avoir fourni l'occasion de fructueuses discussions.

Monsieur Papoular pour les intéressantes suggestions qu'il nous a faites.

Messieurs Baumberger et Durpaire qui ont bien voulu nous communiquer leurs résultats expérimentaux et grâce à qui il nous a été possible d'obtenir des céramiques ferroélectriques.

Tous nos camarades de laboratoire pour leur aide et leur soutien amical

Tous les techniciens de la Faculté qui ont participé à la réalisation du dispositif expérimental.

Ce travail a bénéficié du soutien de la D.G.R.S.T.

I N T R O D U C T I O N .

Par définition, les corps ferroélectriques sont des diélectriques qui possèdent une polarisation spontanée en dessous d'une certaine température dite température de Curie T_c . Lorsque l'on étudie les propriétés de ces corps en fonction de la température on constate qu'elles ont presque toutes un comportement anormal au voisinage de la température T_c . En particulier, la chaleur spécifique a été souvent mesurée parce que l'étude de son anomalie permet de rechercher si, du point de vue thermodynamique, la transition ferroélectrique est du premier ou du deuxième ordre.

Au contraire, bien qu'il existe de nombreuses variétés de corps ferroélectriques, ce n'est que pour un petit nombre d'entre eux et seulement depuis quelques années que la conductivité thermique a été mesurée. Citons les travaux de:

YOSHIDA ([10] [11] 1958-1960) sur des ferroélectriques du groupe pérovskite.

DIMAROVA ([16] 1965) sur le sulfate de glycolle.

HEGENBARTH ([47] 1966) sur le titanate de strontium et récemment :

MANTE ([44] 1967) sur le titanate de baryum

SUEMENE ([48] 1967) sur des ferroélectriques du groupe KH_2PO_4 .

Les résultats expérimentaux obtenus ont rarement fait l'objet d'interprétations théoriques en relation avec la ferroélectricité.

A notre connaissance seul NETTLETON ([37] 1965) a calculé la dépendance en température de la conductivité thermique du titanate de strontium à partir de la théorie de la ferroélectricité de COCHRAN.

Puisque la chaleur spécifique et la conductivité thermique présentent des anomalies au voisinage de la transition ferroélectrique, on peut s'attendre à ce que la diffusivité thermique en présente aussi. Comme nous n'avons connaissance d'aucun résultat relatif à la diffusivité thermique nous nous sommes proposé, d'une part de la mesurer pour certains ferroélectriques et d'en déduire la conductivité thermique, d'autre part d'essayer de justifier théoriquement les résultats expérimentaux obtenus. Nous précisons ci-dessous les différents points de cette étude.

1) Mesure de la diffusivité thermique et calcul de la conductivité.

Nous utiliserons une méthode dynamique de mesure de la diffusivité thermique, basée sur la propagation d'un flux de chaleur sinusoïdal. Les mesures sont faites d'une part sur des corps ferroélectriques polycristallins du groupe pérovskite : titanate de baryum, titanate de strontium et leurs solutions solides, d'autre part sur le sulfate de glycolle monocristallin. Cette étude expérimentale fait l'objet des deux premiers chapitres.

2) Théorie de la conductivité thermique.

a) Cas du titanate de baryum et du titanate de strontium purs

Puisque théoriquement le transfert de chaleur dans les solides met en jeu des phonons, nous utilisons les résultats de la théorie dynamique de la ferroélectricité élaborée par COCHRAN et les résultats relatifs aux courbes de dispersion

pour calculer la conductivité thermique de réseau.

Ce problème est traité dans les troisième, quatrième et cinquième chapitres.

b) Cas des solutions solides de titanate de baryum et strontium.

Nous cherchons si les théories actuelles existantes, relatives à la limitation de la conductivité thermique par les fluctuations de masse sont susceptibles d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus pour les solutions solides de titanates de baryum et strontium.

Finalement nous espérons que cette étude permettra d'acquérir des renseignements sur la contribution de la ferro-électricité aux processus thermiques et réciproquement d'examiner s'il est possible d'apporter ainsi une confirmation nouvelle à la théorie de COCHRAN.

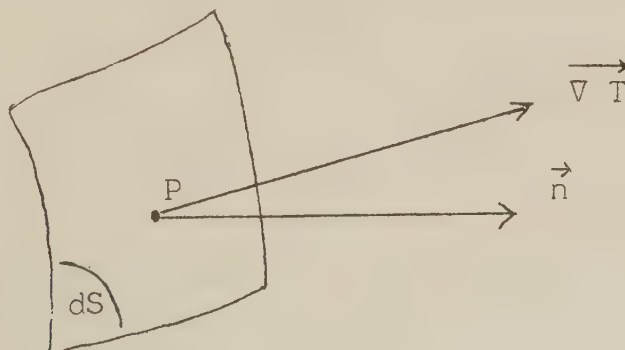
CHAPITRE I.

I. 1. GENERALITES : CONDUCTIVITE THERMIQUE.

Lorsque les divers points d'un échantillon taillé dans une substance supposée homogène, sont portés à des températures différentes, on constate une transmission de la chaleur au sein du corps. Cette transmission se fait à vitesse finie suivant des "lignes de courant"; le phénomène présente ainsi certaines analogies, d'ailleurs seulement formelles, avec les phénomènes électriques; on peut en particulier définir un flux (quantité de chaleur) et un potentiel (température). Ces analogies sont cependant assez fortes pour que les expressions "conduction de la chaleur" et "conductivité thermique" désignant respectivement le phénomène et le paramètre (ou le système de paramètres) qui les régissent aient été conservées.

L'étude du phénomène irréversible de conduction de la chaleur conduit donc à définir, du point de vue macroscopique, la conductivité thermique d'un solide.

Soit un élément dS d'une surface du solide en un point P duquel existe un gradient de température $\vec{\nabla} T$ et soit $\vec{n}$ l'unitaire de la normale positive à dS .



La quantité de chaleur qui traverse par unité de temps la surface dS ou flux de chaleur à travers dS est :

$$d\psi = \vec{Q} \cdot \vec{n} \cdot dS \quad I(1)$$

où $\vec{Q}$ est le vecteur flux de chaleur.

Si l'on admet que l'approximation linéaire est suffisante, on peut écrire :

$$\vec{Q} = - \overset{=}{K} \cdot \vec{\nabla} T \quad I(2)$$

où $\overset{=}{K}$ est un tenseur symétrique du second ordre appelé tenseur de conductivité thermique. Dans un cristal à symétrie cubique ou dans le cas de l'approximation du solide isotrope, le tenseur de conductivité est proportionnel au tenseur unité. La constante de proportionnalité K est appelée conductivité thermique, nous l'exprimons en milliwatts par centimètre par degré. (*)

L'application directe de l'équation précédente sert de base à de nombreuses méthodes de mesure de la conductivité thermique.

- Méthode absolue.

Une des faces d'un échantillon de géométrie simple est maintenue à une température constante connue T_1 , la face opposée est portée à la température connue T_2 . Si x représente la distance entre les deux faces considérées, en régime stationnaire on a :

$$Q = K \frac{T_2 - T_1}{x}$$

(*) L'unité légale de conductivité thermique est en réalité le Watt par mètre par degré. Cependant par la suite nous l'exprimerons en milliwatt par centimètre par degré.

La mesure est alors ramenée à l'évaluation du flux de chaleur Q .

- Méthode relative :

L'échantillon dont on veut mesurer la conductivité K est mis en série avec un échantillon étalon de conductivité thermique K_c connue. Des gradients de température ΔT et ΔT_c sont établis entre les extrémités des deux échantillons d'épaisseurs respectives x et x_c .

En négligeant les pertes thermiques par les faces latérales on peut écrire :

$$Q = K \frac{\Delta T}{x} = K_c \frac{\Delta T_c}{x_c}$$

La méthode relative élimine l'évaluation de Q mais exige donc la connaissance précise de K_c .

Dans les deux méthodes précédentes il faut éliminer l'erreur systématique due aux pertes thermiques ou évaluer ces dernières, ce qui est délicat même si l'expérience est faite sous vide. Les difficultés inhérentes à ces méthodes peuvent être réduites en utilisant la méthode dynamique de mesure de la diffusivité thermique que nous allons maintenant décrire.

I. 2. DIFFUSIVITE THERMIQUE.

Soit un solide de chaleur spécifique C et de masse spécifique ρ ; soit $\frac{\partial A}{\partial t}$ la quantité de chaleur produite ou absorbée par unité de temps t au sein d'un élément de volume du solide (dégagement de chaleur interne par effet Joule, absorption radioactive, etc...).

En considérant la conservation du flux de chaleur, la répartition de température en volume est régie par l'équation de la chaleur [1] qui s'écrit :

$$C \rho \frac{\partial T}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{Q} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad \text{I(3)}$$

Dans l'approximation du solide isotrope et quand il n'y a ni génération ni absorption de chaleur à l'intérieur du solide :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = 0,$$

l'équation précédente se réduit à :

$$\nabla^2 T = \frac{C \rho}{K} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{I(4)}$$

$$\text{ou} \quad \nabla^2 T = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{I(5)}$$

$D = \frac{K}{C \rho}$, rapport de la conductivité K sur la chaleur spécifique par unité de volume $C \rho$, est le coefficient de diffusivité thermique caractéristique du solide considéré. Il s'exprime en $\text{cm}^2 / \text{seconde} (*)$. La mesure de D permet donc de déterminer indirectement K si l'on connaît C et ρ .

En régime statique (indépendant du temps) l'équation I(5) se réduit à

$$\nabla^2 T = 0$$

et la répartition de température en volume ne dépend plus de K . Le régime variable dans lequel T est fonction du temps t fait au contraire intervenir la diffusivité D . Angström [2] le premier a utilisé cette propriété pour déterminer expérimentalement la diffusivité thermique des

(*) L'unité légale est le mètre carré par seconde.

métaux. La méthode consiste à chauffer périodiquement (par tout ou rien) une extrémité d'un échantillon semi-infini et de faible section. L'analyse de Fourier des signaux thermiques T_1 et T_2 mesurés en deux points de l'échantillon permet de calculer les amplitudes et les phases des divers harmoniques et de déterminer la diffusivité.

Cette méthode peut être simplifiée si l'on soumet une extrémité de l'échantillon à un flux non seulement périodique mais sinusoïdal, c'est la technique que nous avons utilisée.

I. 3. PRINCIPE DE LA METHODE DE MESURE DE LA DIFFUSIVITE.

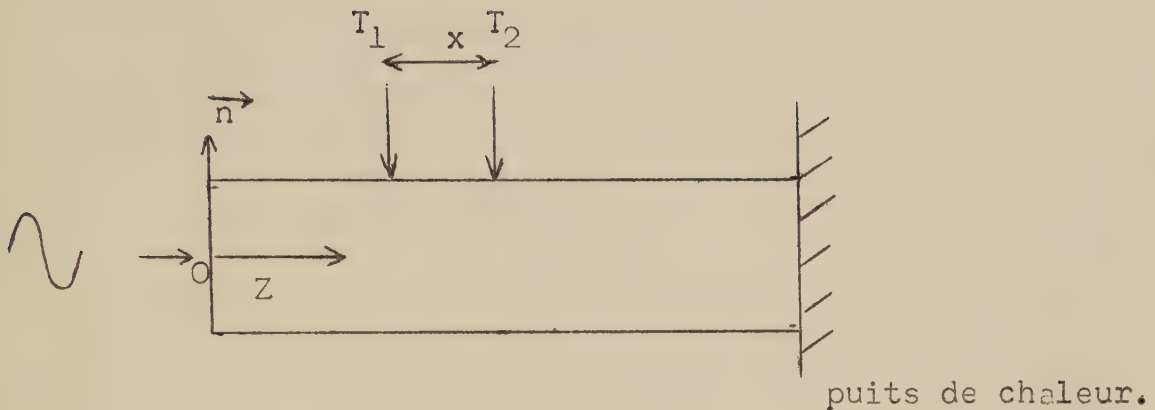
Considérons un échantillon parallélépipédique : à travers une de ses faces on envoie un flux de chaleur sinusoïdal de très basse fréquence de pulsation ω . La face opposée est en contact avec un "puits de chaleur", c'est-à-dire un corps de très grande capacité thermique maintenue à température constante T_0 .

Par ses autres faces l'échantillon n'échange de la chaleur avec le milieu ambiant, à la température T_0 , que par convection et rayonnement. Les conditions aux limites sur ces faces latérales sont donc traduites par :

$$K \frac{\partial T}{\partial n} = - P T \quad \text{I(6)}$$

en faisant l'approximation que l'échange avec l'extérieur est proportionnel à la température. (cf. Annexe I)

P est le coefficient de pertes thermiques, il dépend de l'état de surface et de la nature du milieu ambiant mais ne dépend pas de la température.



- Nous faisons d'autre part les hypothèses suivantes :
- l'échantillon est assez long, de sorte que l'onde réfléchie sur le puits de chaleur est négligeable.
 - l'amplitude du signal thermique est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les variations de D en fonction de la température.
 - les pertes thermiques sont peu importantes (voir annexe I).

Dans ce cas la résolution mathématique [1] [3] de l'équation I(5) en tenant compte des conditions aux limites I(6) donne la température T en un point du solide suivant la direction de propagation OZ .

$$T = T_A e^{j(\alpha_1 Z - \omega t)} e^{-\alpha_2 Z} + T_B e^{-\alpha_3 Z} \quad \text{I(7)}$$

α_1 et α_2 représentent les constantes de phase et d'affaiblissement en régime alternatif,

α_3 la constante d'affaiblissement du signal thermique continu d'amplitude T_B .

Ainsi, au point d'abscisse Z_1 la température T a pour amplitude

$$T_1 = T_A e^{-\alpha_2 Z_1}$$

et pour phase $\alpha_1 Z_1$ et une forme analogue au point d'abscisse Z_2 .

Il en résulte que la mesure des amplitudes thermiques respectives T_1 et T_2 et de leur différence de phase ψ en deux points Z_1 et Z_2 de l'échantillon distants de x , permet de déterminer la diffusivité thermique [1] [3] d'après :

$$D = \frac{\omega \cdot x^2}{2 \psi \cdot \text{Log} \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{I(8)}$$

Nous utiliserons par la suite cette expression sous la forme :

$$D = \frac{x^2}{2 \psi \cdot \text{Log} \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{I(8)bis}$$

où ψ est évalué en secondes de temps.

I. 4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Pour satisfaire aux conditions requises, il est nécessaire de faire varier sinusoïdalement la température sur une face de l'échantillon, de manière à obtenir un flux de chaleur sinusoïdal.

La solution suivante a été envisagée :
un courant électrique sinusoïdal traverse une résistance bobinée sur une pièce métallique ; cette dernière est en contact avec une face de l'échantillon. Ce dispositif de chauffage de l'échantillon doit dissiper une puissance suffisante dans une faible résistance, pour de très basses fréquences. A cet effet, on utilise un signal dont la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ est de l'ordre de quelques kilohertz et dont l'amplitude est modulée par un signal à très basse fréquence $\frac{\Omega}{2\pi}$ (quelques centièmes de Hertz).

De cette manière l'onde thermique correspondant au signal porteur est rapidement atténuée dans l'échantillon et seule l'onde thermique correspondant à la modulation

fournit le signal utile.

Nous allons décrire maintenant le dispositif expérimental proprement dit. Il comprend trois parties principales qui sont :

- l'appareillage électronique
- le porte-échantillon
- le système de détection et d'enregistrement.

I. 4. 1. Appareillage électronique.

Il comprend :

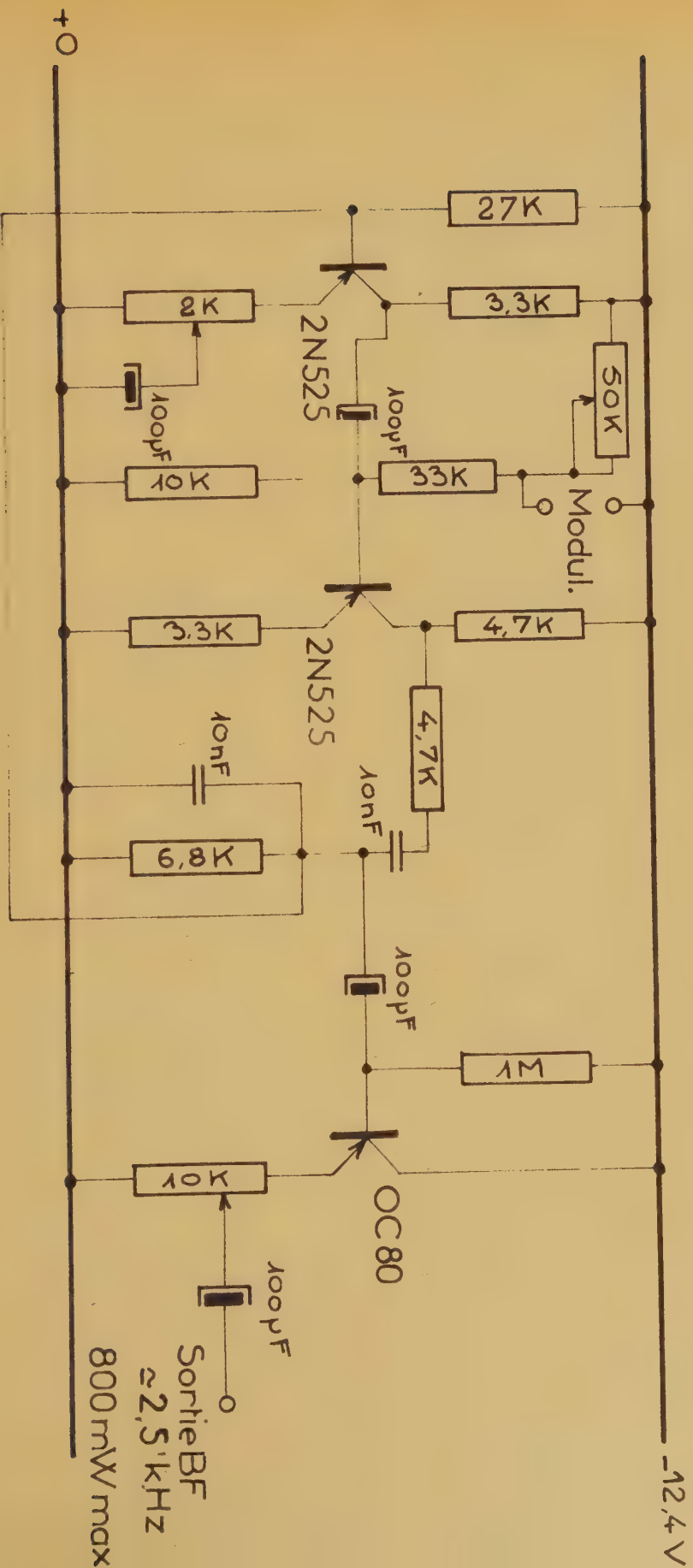
- un oscillateur basse fréquence : 2 kHz
- un générateur très basse fréquence : gamme de fréquences $5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^2$ Hz.
- un amplificateur de puissance.

- L'oscillateur basse fréquence est un oscillateur à transistors du type "phase shift" (fig. 1) ; le signal sinusoïdal issu du générateur à très basse fréquence module en amplitude cet oscillateur (fig. 2).

- L'amplificateur de puissance permet à partir du signal modulé, d'obtenir une puissance suffisante (400 mW) dans l'élément chauffant qui constitue sa charge. Un oscilloscope et un voltmètre électronique sont disposés aux bornes de la charge de l'amplificateur. Ils permettent respectivement de contrôler si la modulation du signal basse fréquence est parfaitement sinusoïdale et de mesurer la valeur du taux de modulation, qui est de l'ordre de 80 %.

I. 4. 2. Porte-échantillon.

L'échantillon est serré entre l'élément chauffant et le puits de chaleur (fig. 3).



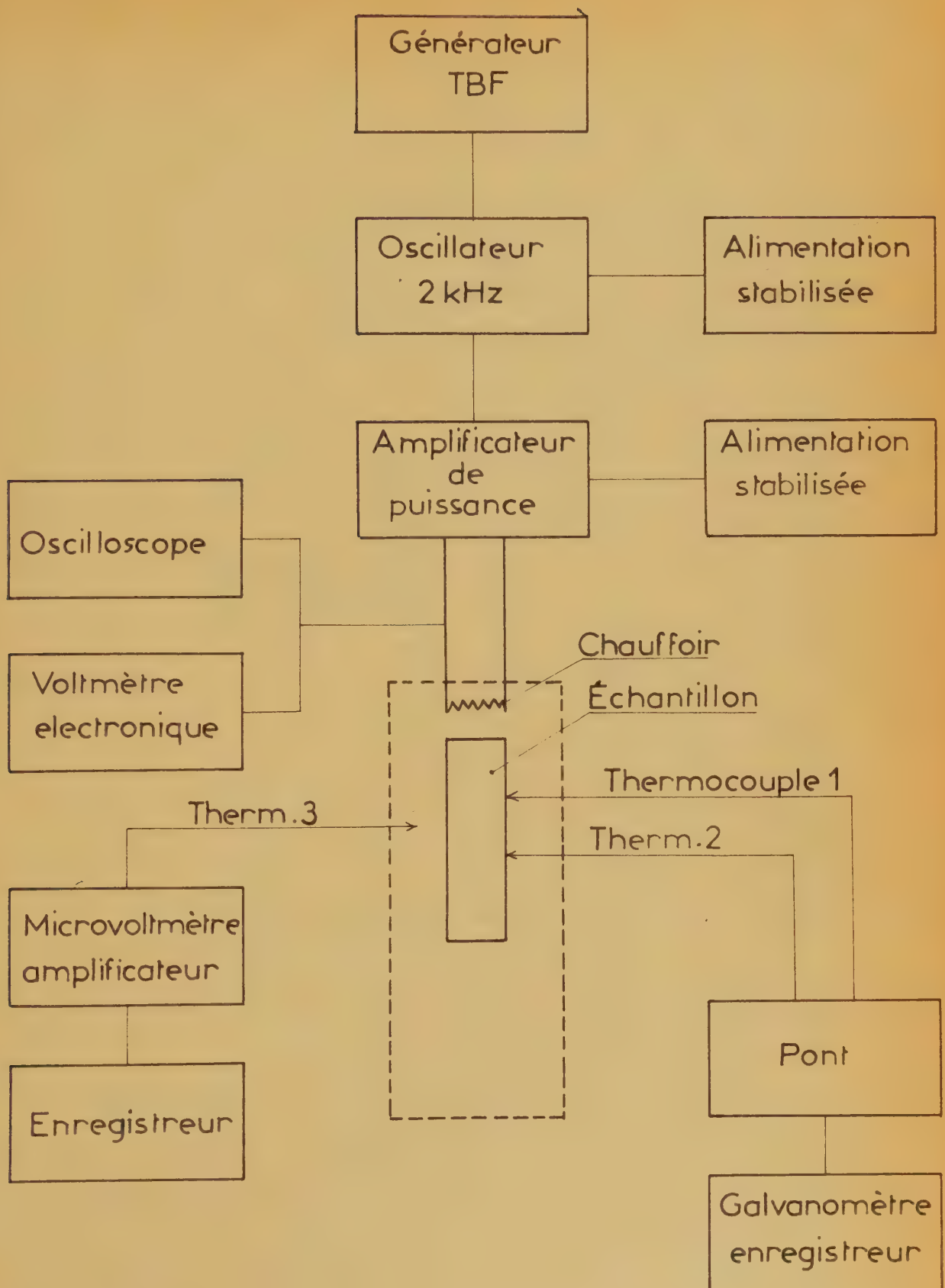


Figure 2 Appareillage

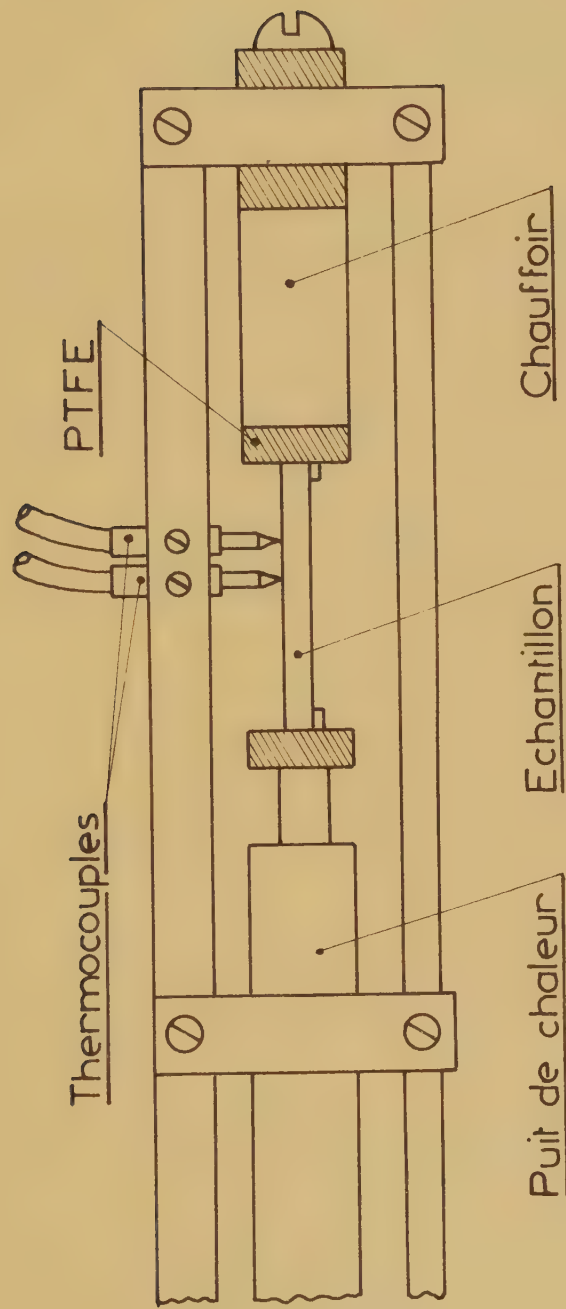


Figure 3 Porte échantillon

L'élément chauffant est constitué par un enroulement en fil de nichrome bobiné sur un petit cylindre en cuivre. Les dimensions géométriques de son extrémité en contact thermique avec l'échantillon sont identiques à celles de la section de ce dernier (fig. 3). La résistance du fil de nichrome est adaptée à la résistance de sortie de l'amplificateur.

Le puits de chaleur, défini précédemment est constitué par un cylindre de cuivre dont la température est constante (température ambiante).

Les thermocouples de mesure du type BTE-CTE solidaires d'une glissière mobile ont leurs soudures en contact thermique avec une face latérale de l'échantillon. Ils sont réalisés avec des fils de faible diamètre (0,1 mm) de manière à réduire les pertes par conduction. Ils sont logés dans des passages bifilaires en silice. Un troisième thermocouple permet par l'intermédiaire d'un microvoltmètre et d'un enregistreur de connaître à chaque instant la température au voisinage de l'échantillon. Une enceinte métallique cylindrique dans laquelle on peut faire le vide, joue le rôle de blindage thermique et uniformise la température de l'échantillon. Un système de régulation en température permet de stabiliser la température ambiante à la valeur désirée.

I. 4. 3. Détection et enregistrement.

Du fait que, dans un solide, les ondes thermiques de fréquences relativement élevées sont très rapidement atténuées, on peut admettre que dans la région où sont placés les thermocouples, il ne subsiste qu'un front continu et la composante de pulsation ω . Il en résulte que la température en un point de l'échantillon est de la forme $I(7)$ soit :

$T(Z_1) = T_{O1} + T_1 \cos(\omega t - \varphi_1)$ sur le premier thermocouple

$T(Z_2) = T_{O2} + T_2 \cos(\omega t - \varphi_2)$ sur le deuxième

L'ordre de grandeur de T_{O1} , T_{O2} , T_1 et T_2 est de quelques dixièmes de degré. Ceci nous amène à définir une température de mesure qui est

$$T_0 + \frac{T_{O1} + T_{O2}}{2},$$

T_0 étant la température ambiante.

Comme $T_{O1} > T_1$ et $T_{O2} > T_2$, aux bornes des thermocouples les tensions continues sont supérieures aux tensions alternatives. Afin d'augmenter la sensibilité des mesures, il est donc nécessaire d'utiliser une méthode de compensation de ces tensions continues.

Il suffit de leur opposer des tensions égales et de signes contraires par l'intermédiaire d'un pont (AOIP Type P 12) aux bornes duquel sont branchés les thermocouples. L'appareil de zéro de ce pont est un galvanomètre enregistreur (type SEFRAM suiveur de spot).

A partir des enregistrements des signaux relatifs à chaque thermocouple, on détermine les amplitudes T_1 et T_2 et le déphasage φ' . La valeur de la diffusivité est calculée à partir de l'équation I(8) bis.

Notons que les performances générales de l'appareil ainsi que la précision des mesures sont liées :

- à l'ordre de grandeur de la diffusivité à mesurer
- à un choix correct de la fréquence et de la distance entre les couples.

En effet, la fréquence de mesure doit être telle que le déphasage et l'affaiblissement soient des quantités aisément mesurables. La distance entre couples qui, au cours de nos mesures, est de 4 à 6 mm doit être correctement choisie pour les mêmes causes que précédemment et pour que le gradient continu soit faible.

Ainsi le dispositif expérimental utilisé reste simple mais présente une grande souplesse. Il permet de mesurer la diffusivité thermique D de corps faiblement conducteurs : D de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou bons conducteurs : D de l'ordre de $2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Il suffit suivant les cas de choisir la fréquence appropriée au type de solide considéré.

C H A P I T R E II.

Mesures et résultats.

II. 1. DIFFUSIVITE THERMIQUE DES TITANATES DE BARYUM ET DE STRONTIUM, ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES.

Le titanate de baryum est un ferroélectrique de la famille perovskite [4] dont la température de Curie est $T_c \simeq 120^\circ\text{C}$. Dans sa phase paraélectrique c'est-à-dire au-dessus de 120°C il cristallise dans le système cubique, $a = 4,012 \text{ \AA}$. Dans sa phase ferroélectrique il cristallise dans le système quadratique entre 0 et 120°C : $a = 3,992 \text{ \AA}$, $c = 4,032 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1,010$ à $T = 20^\circ\text{C}$.

Du point de vue thermodynamique la transition à 120°C est du premier ordre ; pour cette transition il existe une anomalie de chaleur spécifique.

Dans le domaine de température que nous étudions (25°C à 140°C) le titanate de strontium cristallise dans le système cubique avec la structure perovskite, $a = 3,905 \text{ \AA}$. Il est toujours dans sa phase paraélectrique.

Pour les solutions solides du type $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ le point de Curie se déplace linéairement en fonction de la concentration relative x en strontium [5] [6] [7].

Nos mesures de diffusivité thermique sont faites sur des échantillons de céramique frittée à $1370^\circ\text{C} (*)$ [8], de forme parallélépipédique ($L = 35 \text{ mm}$, $e = 1 = 4 \text{ mm}$).

(*) Ces échantillons nous ont été fournis par le laboratoire RFC de la CSF - DIJON.

La fréquence de l'onde thermique est de $2 \cdot 10^{-3}$ Hz. Pour un lot comprenant plusieurs échantillons de même composition, une série de mesures est faite sur chacun des échantillons. Le résultat retenu correspond à la moyenne de ces mesures.

Sur la figure (4) sont représentées les variations de la diffusivité thermique, à température constante, des solutions du type $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ en fonction de la concentration relative x en strontium. Les valeurs absolues de la diffusivité à la température ambiante $T = 25^\circ\text{C}$ sont :

$$D_{25} = 13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{pour } \text{BaTiO}_3 \text{ pur, soit } x = 0$$

$$D_{25} = 24,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{pour } \text{SrTiO}_3 \text{ pur, soit } x = 1$$

La précision est de l'ordre de 8 %, l'erreur maximale de 4% est commise sur la mesure de la distance x entre les deux thermocouples dont les dimensions ne sont pas négligeables. Mais dans les expériences qui sont faites sans déplacer les thermocouples cette cause d'erreur disparaît lorsqu'on compare deux résultats entre eux. Il est donc possible d'affirmer que les accidents des courbes sont définis à mieux que 4 %.

Aux températures de 25°C et 125°C la diffusivité est minimale pour $0,1 < x < 0,2$ (fig. 4). Sur les figures (5) et (6) sont consignés les résultats expérimentaux relatifs aux variations de la diffusivité des solutions solides en fonction de la température, à concentration constante. Sur la figure (7) sont rassemblés les résultats relatifs aux figures précédentes.

La pente de ces courbes est négative :

$$\left(\frac{d D}{d T} \right)_x < 0,$$

fonction de la concentration x

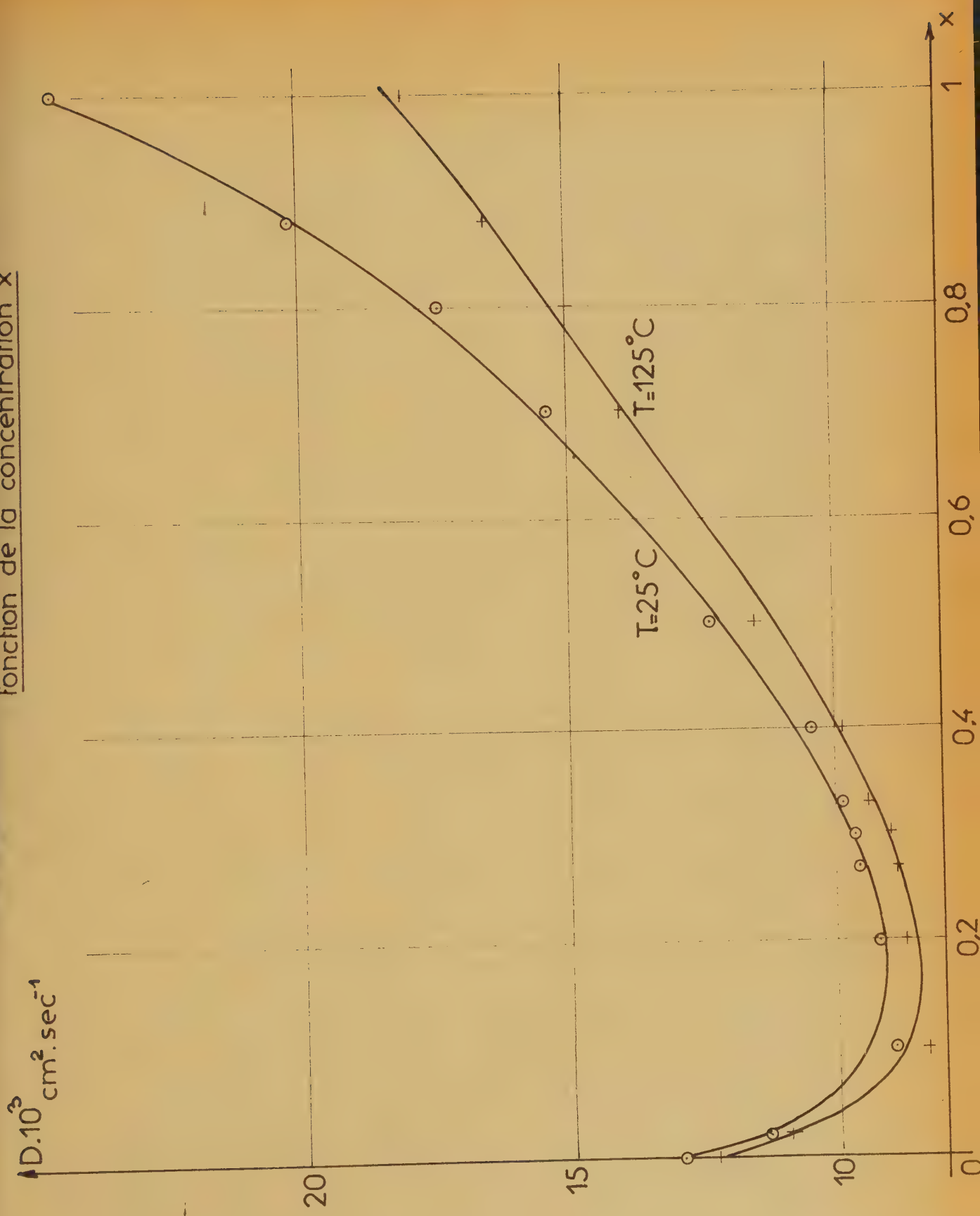
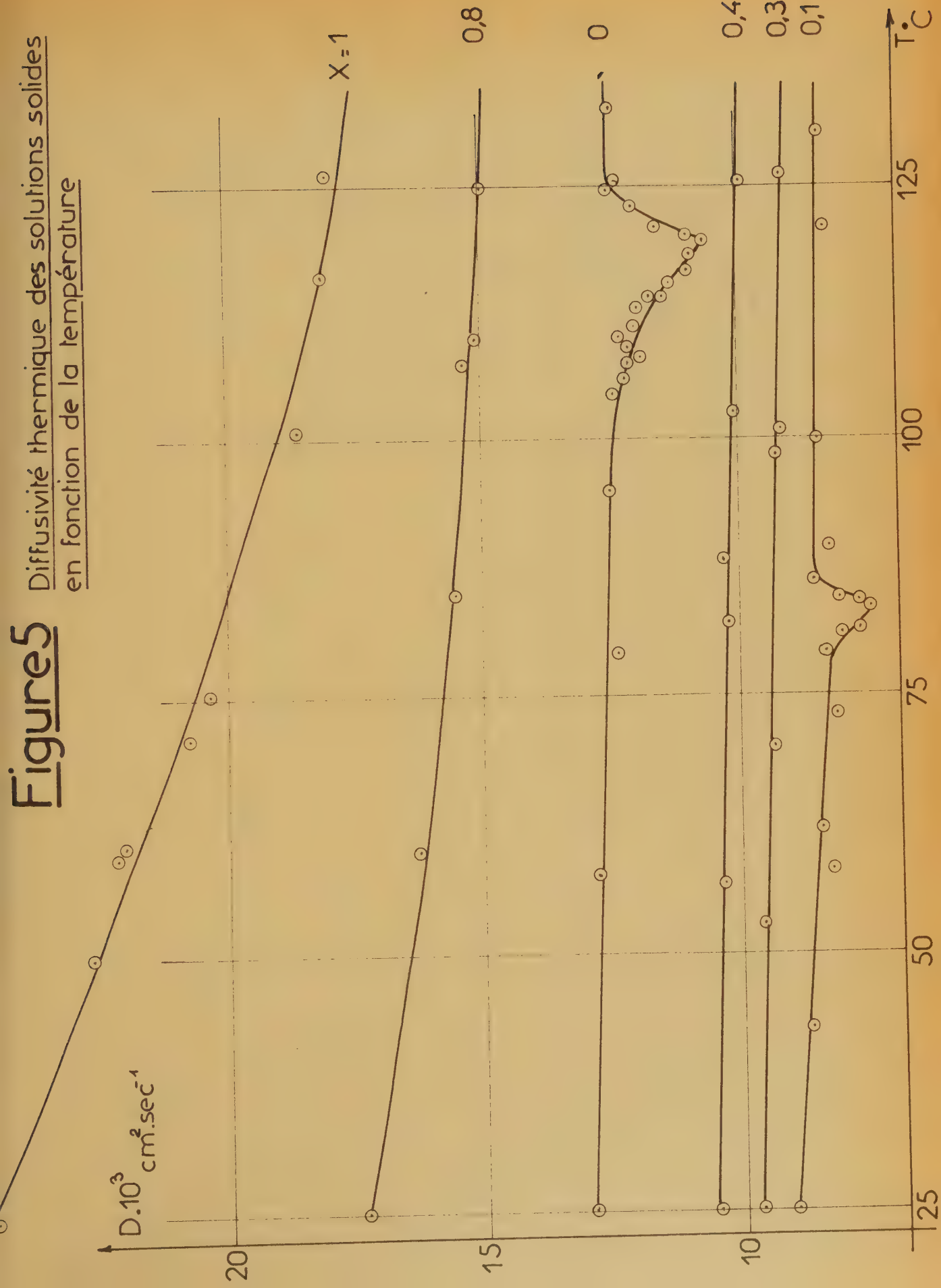
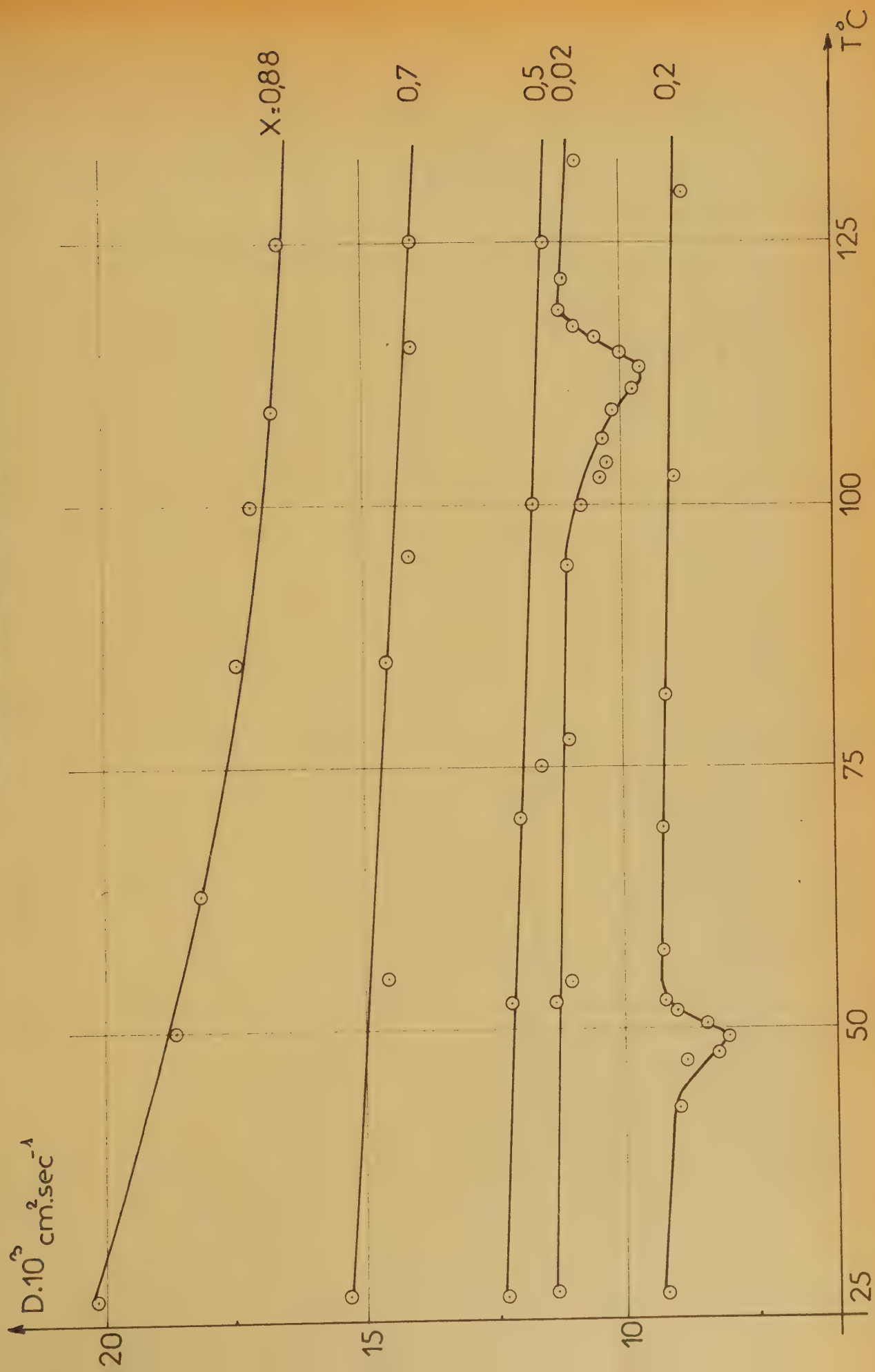


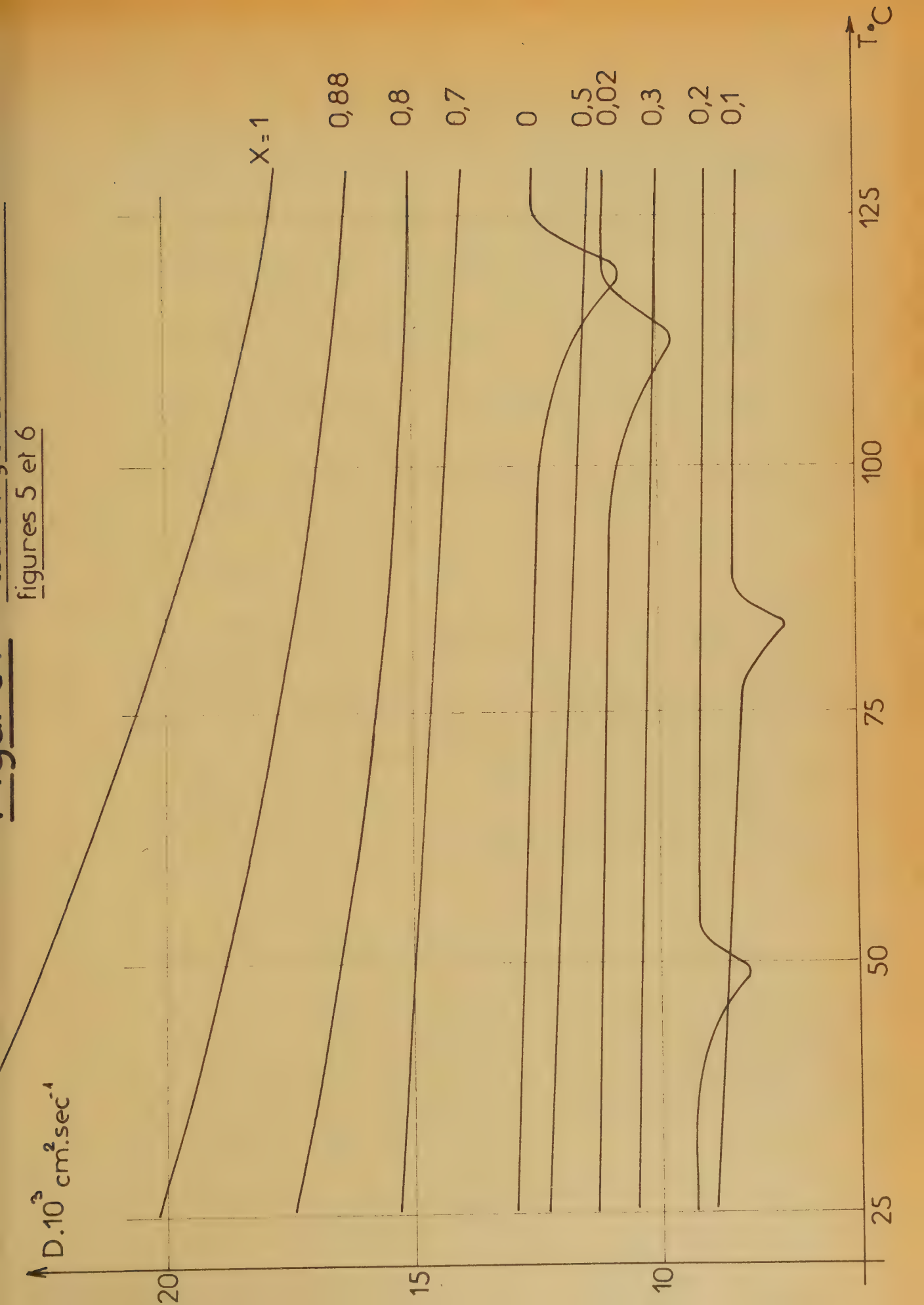
Figure 5

Diffusivité thermique des solutions solides
en fonction de la température



en fonction de la température





mais la valeur absolue de ce coefficient augmente avec la concentration en strontium. Ainsi pour BaTiO_3 la valeur absolue de la diffusivité est pratiquement la même à 125°C qu'à 25°C :

$$\text{soit } D_{125} = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{25} = 13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Pour SrTiO_3 elle est beaucoup plus faible à 125°C qu'à 25°C :

$$D_{125} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{25} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

On constate sur les courbes une anomalie qui correspond au passage par la température de Curie de la composition étudiée. La courbe de la figure (8) représente les variations de T_c en fonction de x . La loi de variation est linéaire, la pente est de $3,5^\circ\text{C}/\text{mole } \%$. Ce résultat est en bon accord avec les mesures effectuées par RUSHMAN & STRIVENS [5] qui trouvent une pente égale à $3,4^\circ\text{C}/\text{mole } \%$. (mole % représente la concentration relative en molécules de SrTiO_3)

II. 2. CONDUCTIVITE THERMIQUE.

Pour le titanate de baryum la conductivité thermique K à 25°C est calculée à partir de nos résultats expérimentaux pour la diffusivité D et de ceux de DURPAIRE [9] fig.9 relatifs à la chaleur spécifique C mesurée sur les mêmes échantillons. Nous trouvons :

$$K_{\text{Ba}} = 31 \text{ mW cm}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$$

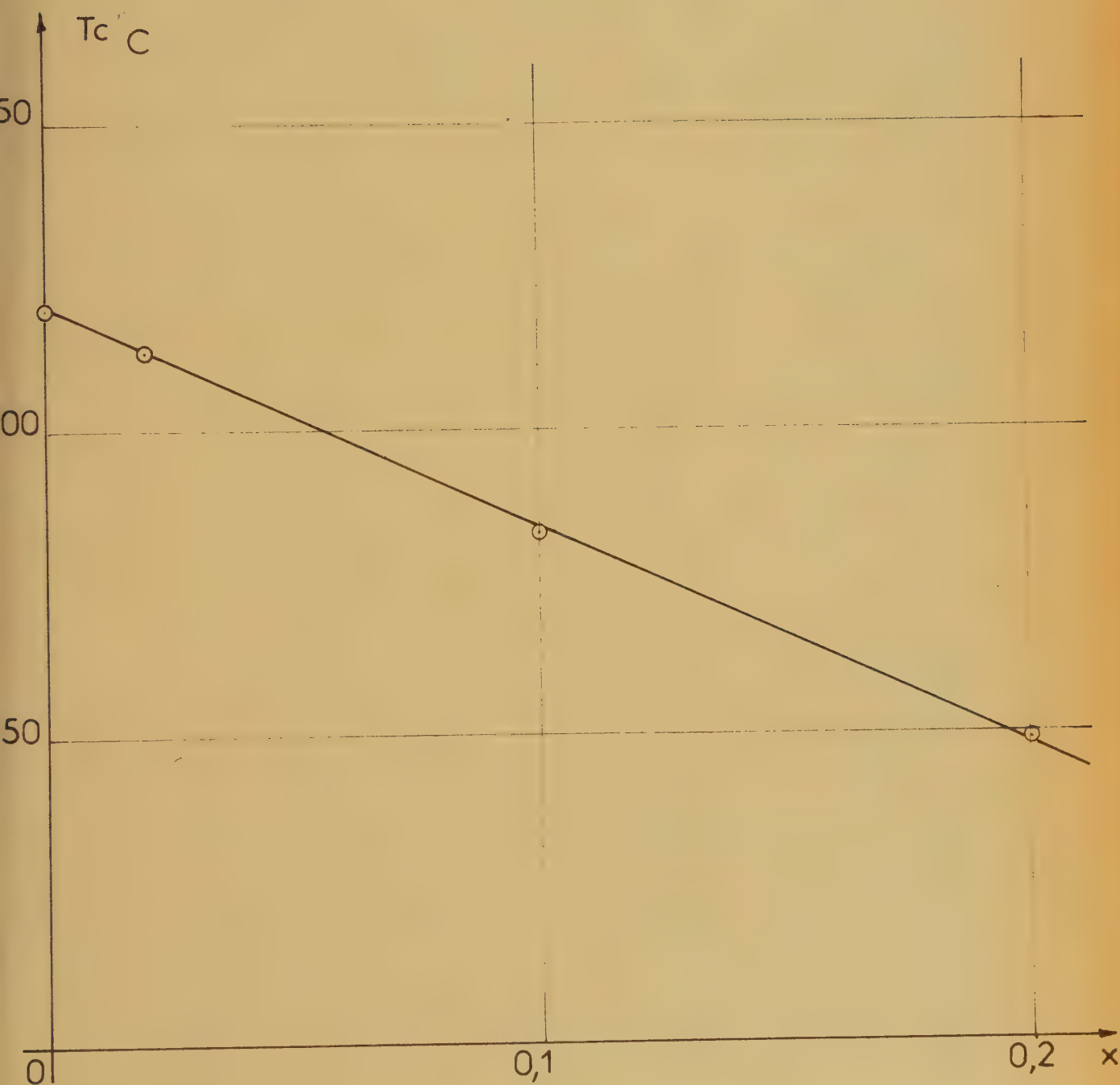
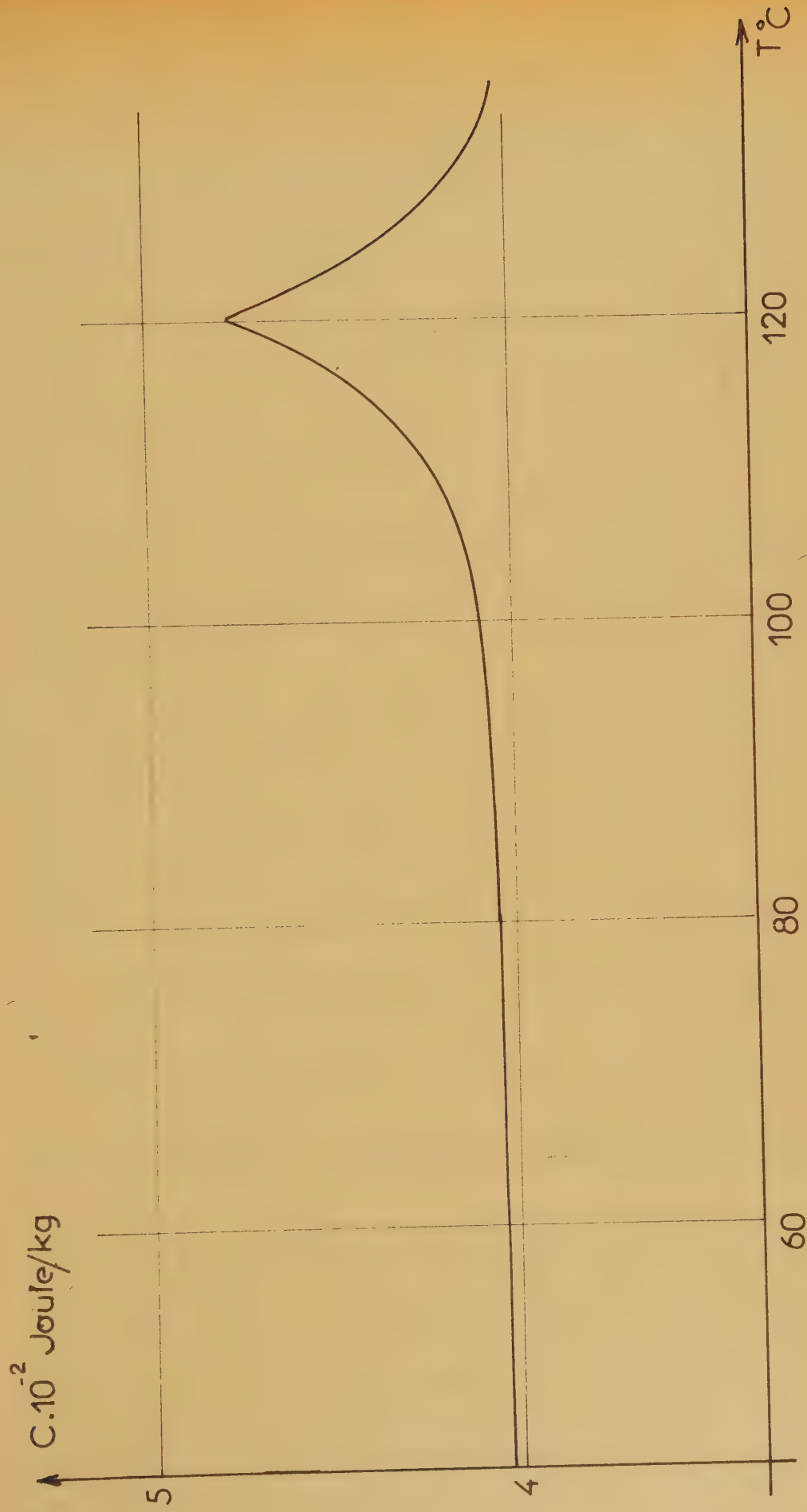


Figure 8

Déplacement de la température de CURIE
en fonction de la concentration x

Figure 9

Chaleur spécifique de BaTiO₃ d'après [9]



qui peut être comparé avec les résultats de mesures directes de K pour des céramiques :

$$K_{Ba} = 32 \text{ mW cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

d'après [10] et [11]

$$K_{Ba} = 40 \text{ mW cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

d'après [12]

L'accord est satisfaisant.

La courbe représentative des variations de K_{Ba} en fonction de la température (fig. 10) calculée de cette façon, présente une anomalie de faible amplitude au voisinage du point de Curie.

Pour le titanate de strontium la conductivité thermique calculée à partir de notre valeur de D et de C [13]

$$\text{est : } K_{Sr} = 69 \text{ mW cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Ce résultat est à comparer avec :

$$K_{Sr} = 68 \text{ mW cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ d'après [14]}$$

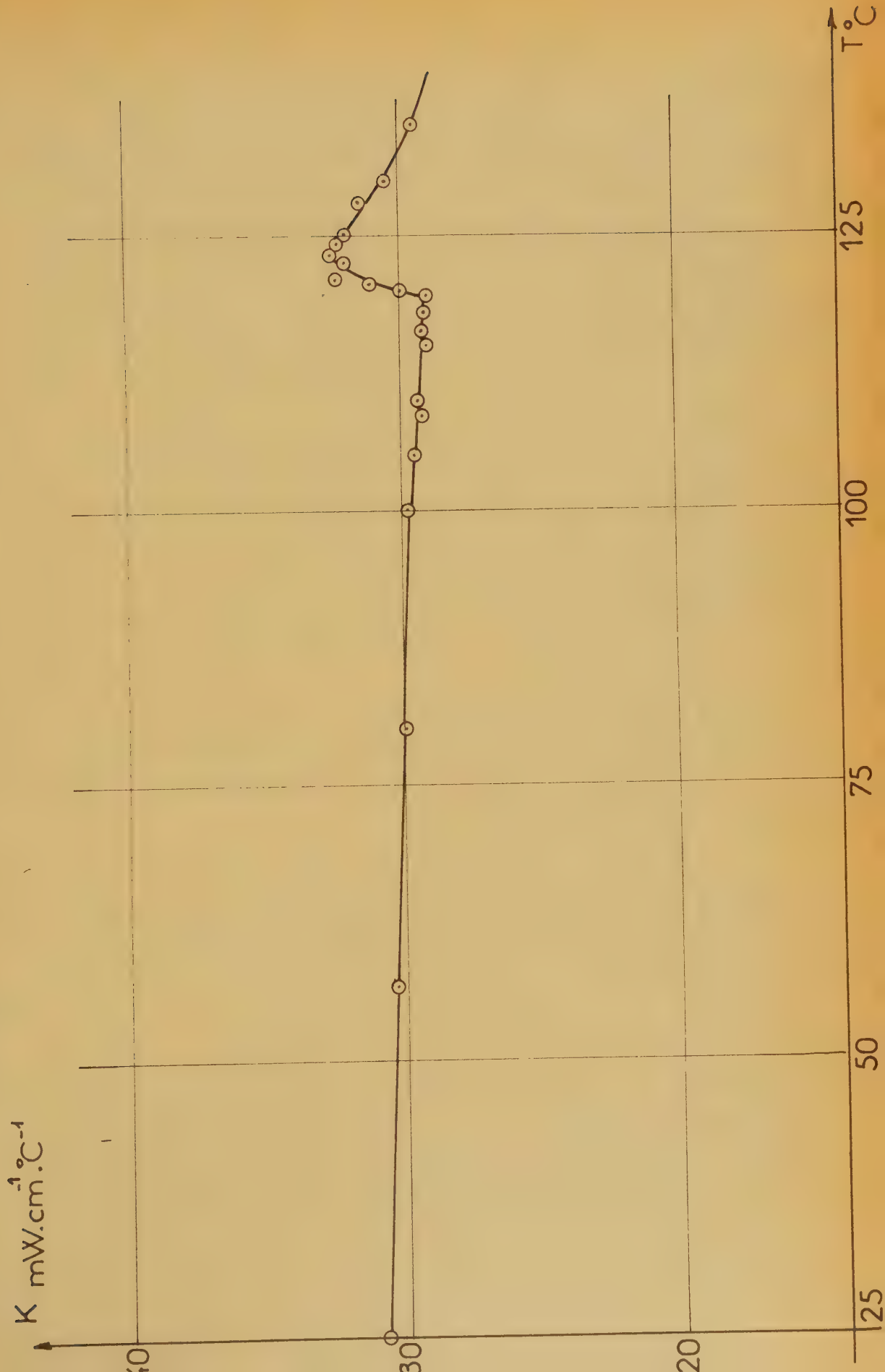
Comme précédemment l'accord est satisfaisant.

II. 3. DIFFUSIVITE THERMIQUE DU SULFATE DE GLYCOCOLLE. [14]

Le sulfate de glycolle $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ est un ferroélectrique [4] dont la température de Curie est $T_c \simeq 48^\circ\text{C}$. Pour des températures supérieures à la température de Curie il appartient au système monoclinique classe $2/m$; en dessous de la température de Curie il appartient au groupe 2 du système monoclinique. Du point de vue thermodynamique la transition est du second ordre, la chaleur spécifique présente une anomalie au voisinage de cette

Figure 10

Conductivité thermique de BaTiO_3



transition. [15] .

L'échantillon utilisé pour les mesures est un monocristal parallélépipédique ($L = 20$ mm, $l = 1$ mm, $e = 1,7$ mm) dont l'axe ferroélectrique est perpendiculaire aux deux grandes faces. La mesure est donc faite suivant une direction perpendiculaire à l'axe ferroélectrique. Dans ces conditions comme il est probable que l'anisotropie est faible, nous ne nous sommes pas inquiétés de la direction exacte de propagation. Deux séries de mesures sont faites avec des périodes différentes : 10^3 et $8 \cdot 10^2$ secondes.

La figure (11) montre les variations de la diffusivité en fonction de la température entre 20 et 65 °C. La valeur absolue de la diffusivité à 25 °C est $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Au voisinage du point de Curie la courbe de diffusivité passe par un minimum puis par un maximum pour décroître à nouveau. Entre 20 et 65 °C sa pente moyenne est négative et vaut $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

A partir de nos valeurs expérimentales de D et de C [15] la conductivité thermique a été calculée, sa valeur absolue à 25 °C est :

$$K = 5 \text{ mW cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Cette valeur est différente de la valeur de K mesurée directement par DIMAROVA & POPLAVKO [16] , soit

$$K = 7 \text{ mW cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Mais il faut remarquer que les mesures de DIMAROVA & POPLAVKO qui ont porté sur un monocristal différent, ont été faites suivant l'axe ferroélectrique et en présence d'un champ électrique alternatif superposé.

Figure 11

Diffusivité thermique de Sulfate de glycolle

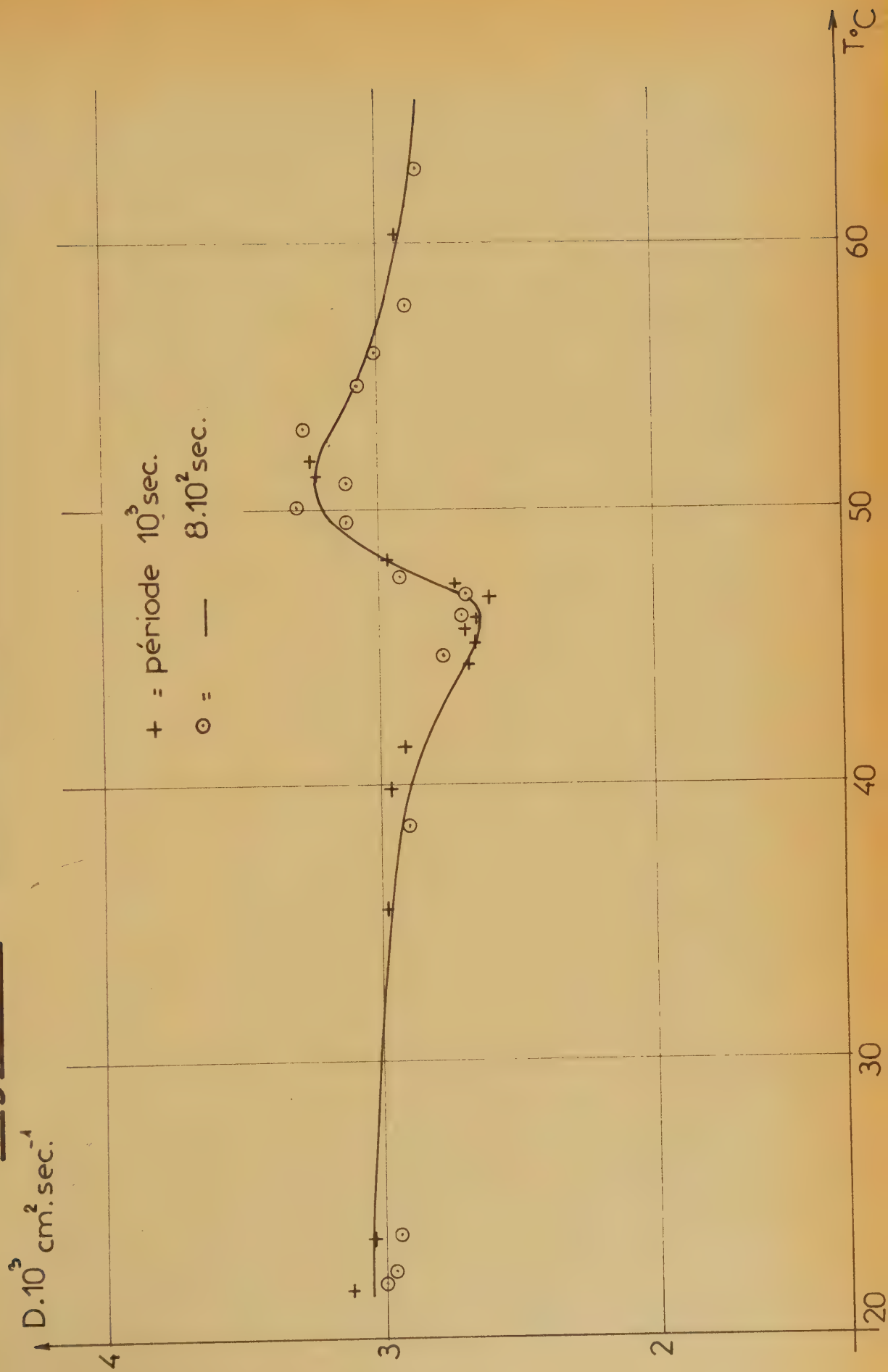
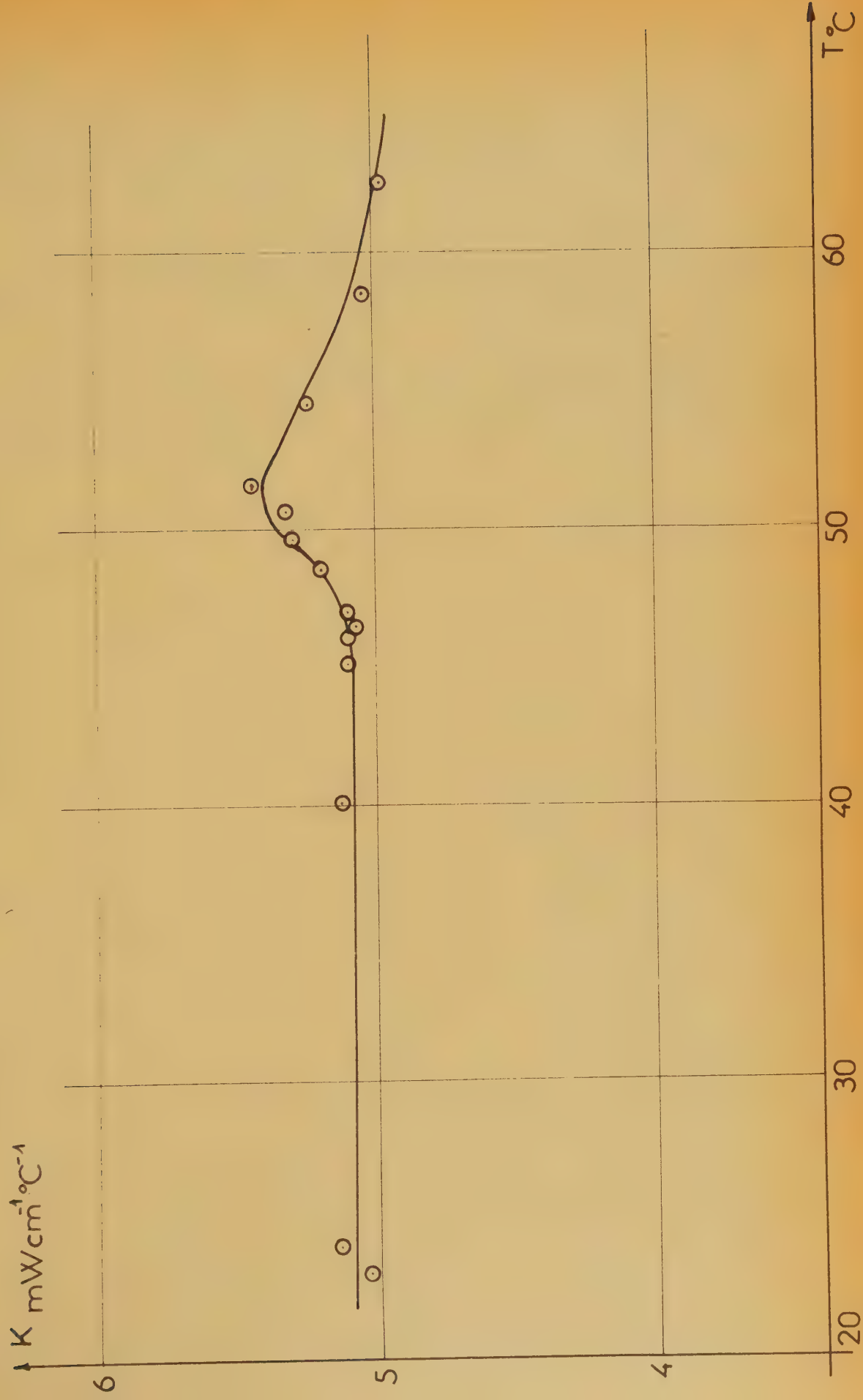


Figure 12

Conductivité thermique du Sulfate de glycolle



Remarquons que l'application à un diélectrique d'un champ électrique externe modifie la vitesse de propagation et par conséquent la chaleur spécifique et la conductivité thermique [17] .

Les résultats bruts relatifs à K obtenus par le calcul sont consignés sur la courbe de la figure (12).

Au voisinage de la température de Curie on constate une légère anomalie qui semble en accord avec les résultats de mesure directe [16] .

C H A P I T R E III.

Avant d'aborder le calcul de la conductivité thermique de réseau du titanate de baryum et du titanate de strontium, nous rappellerons dans ce chapitre les résultats fondamentaux relatifs au transfert d'énergie thermique par les phonons, dans un cristal. Nous n'envisagerons pas le transfert de chaleur par les électrons libres car ces derniers sont pratiquement absents dans les ferroélectriques étudiés. Dans une dernière partie nous donnerons les bases et les principaux résultats de la théorie dynamique de la ferroélectricité élaborée par COCHRAN.

III. 1. VIBRATIONS DE RESEAU.

Considérons un cristal dont le réseau cristallin ne présente pas d'imperfections et où l'on fait l'hypothèse que les forces interatomiques sont harmoniques, c'est-à-dire proportionnelles aux déplacements relatifs des atomes. On montre que tout état vibratoire du réseau de ce cristal peut être décrit comme la superposition d'ondes progressives ou modes normaux ; sans interaction entre eux.

Le déplacement relatif $\vec{u}(x)$ d'un atome de position $\vec{x}$ s'écrit :

$$\vec{u}(x) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_{\vec{q}, j} \vec{\xi}_j b(\vec{q}, j) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{x} + \omega_j t)} \quad \text{III(1)}$$

où G est le nombre de mailles dans le cristal.

$\vec{q}$ le vecteur d'onde

ω_j la fréquence (*) du mode dont la polarisation est $\vec{\xi}_j$

(*) ω_j est en réalité la pulsation de l'onde de fréquence ν_j : $\omega_j = 2\pi \nu_j$. Cependant nous appellerons ω la fréquence.

$j = (1, 2 \dots 3p)$ l'indice de polarisation, p étant le nombre d'atomes par maille.

$b(\vec{q}, j)$ l'amplitude de l'onde.

La fréquence ω_j dépend de $\vec{q}$ et pour chaque valeur de $\vec{q}$ il y a $3p$ valeurs de ω_j correspondant aux $3p$ valeurs de la polarisation.

Les relations entre la fréquence et le vecteur d'onde $\omega = f(\vec{q}, j)$ sont dites relations de dispersion, leurs courbes représentatives dans le plan (ω, q) sont appelées courbes de dispersion.

Chaque mode normal peut être considéré comme un oscillateur harmonique d'énergie :

$$E(\vec{q}, j) = M \omega_j^2(\vec{q}) b^*(\vec{q}, j) b(\vec{q}, j) \quad \text{III(2)}$$

où M est la masse atomique.

$b^*(\vec{q}, j)$ le conjugué de $b(\vec{q}, j)$.

En mécanique quantique l'énergie de chaque oscillateur s'écrit :

$$E(\vec{q}, j) = \hbar \omega_j(\vec{q}) \left[N_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right] \quad \text{III(3)}$$

L'énergie d'un mode normal donné est donc la somme de l'énergie au point zéro $\frac{\hbar \omega_j}{2}$ et de N_j quanta d'énergie

$\hbar \omega_j$. On peut donc décrire un tel état comme constitué de N_j particules fictives d'énergie $\hbar \omega_j$ que l'on appelle phonons.

Remarquons que les modes normaux sont distribués symétriquement dans l'espace des $\vec{q}$. A chaque mode $(\vec{q}, j)$ correspond un mode $(-\vec{q}, j)$ de fréquence égale

$$\omega_j(\vec{q}) = \omega_j(-\vec{q})$$

III. 2. PROCESSUS DE DIFFUSION DES PHONONS.

Dans un cristal réel les conditions d'harmonicité ne sont pas remplies (anharmonicité). Il est toujours possible de parler de modes normaux, mais il y a interaction entre ces modes. Il en résulte des échanges d'énergie et de quantité de mouvement. Ce sont ces échanges qui contribuent à la résistance thermique.

Du point de vue mathématique, cette hypothèse se traduit par l'existence de termes supérieurs au 2ème ordre dans l'expression de l'énergie. Le Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_0 + H'$$

où H_0 est le Hamiltonien du cristal dans l'approximation harmonique. Les termes supplémentaires sont assez petits pour pouvoir être traités comme une perturbation H' par rapport à H_0 .

Parmi les processus limitant la diffusion des phonons dans un cristal, nous allons citer les plus importants.

- L'énergie potentielle des forces de liaison dans le cristal, exprimée en fonction des déplacements atomiques, contient des termes d'ordre supérieur à deux. A ces termes anharmoniques correspondent des processus de collisions des phonons entre eux.

- Dans un cristal réel il existe :

a) des atomes étrangers : isotopes, impuretés... qui donnent naissance à des fluctuations de masse. Nous n'en tiendrons compte que dans l'étude des solutions solides.

b) des dislocations, des joints de grains, des parois, qui jouent un rôle important surtout à basse température. Nous ne les envisagerons pas puisque notre étude se limite au domaine des hautes températures (supérieures à la température de Debye).

Ces diverses imperfections du réseau cristallin limitent la diffusion des phonons.

En ce qui concerne les processus de collisions des phonons entre eux, nous ne considérerons par la suite que les processus à trois phonons. Ils satisfont aux règles de sélection suivantes :

- pour les vecteurs d'onde

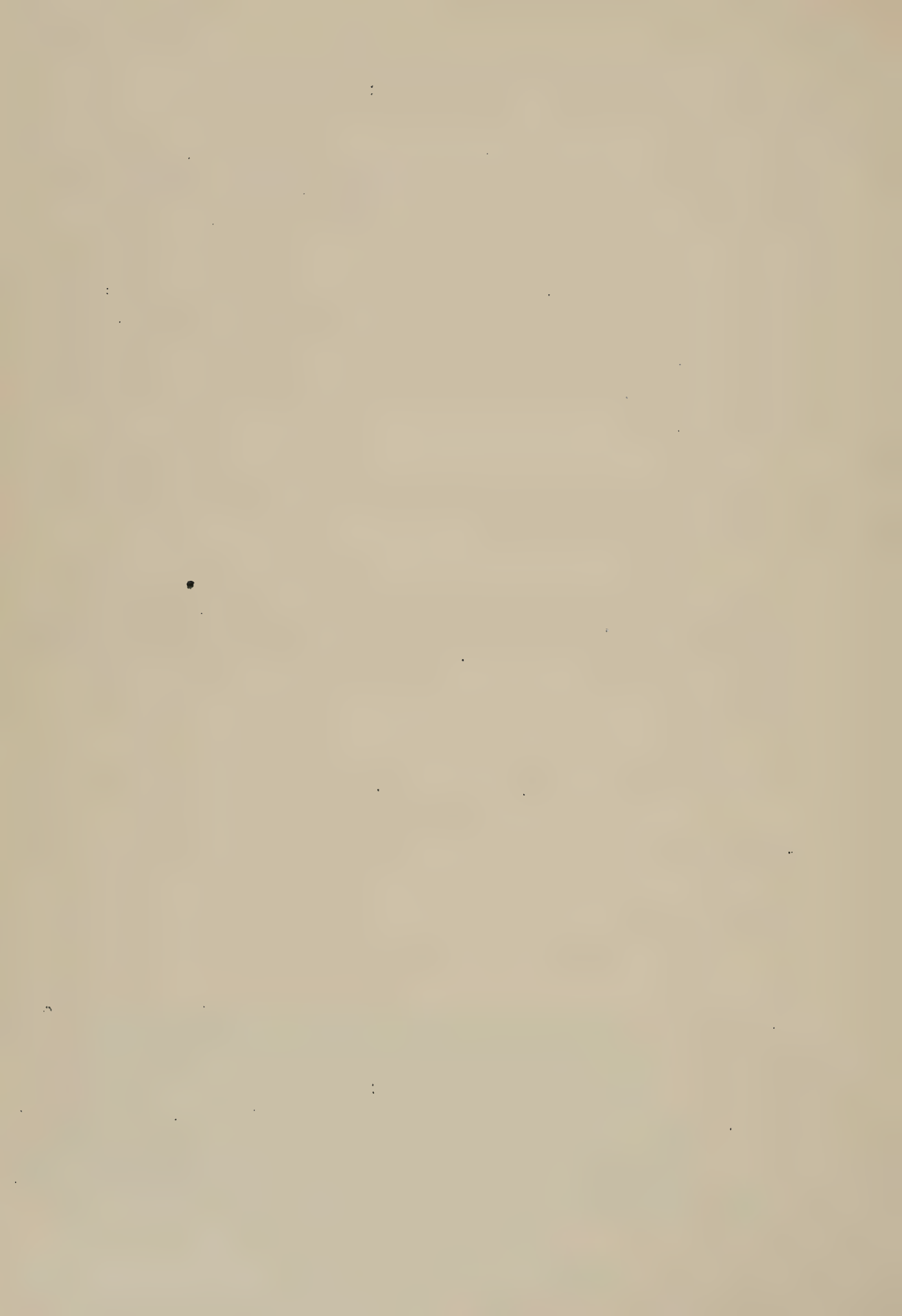
$$\vec{q} + \vec{q}' \rightleftharpoons \vec{q}'' + \vec{g}$$

où $\vec{g}$ est un vecteur du réseau réciproque

- pour les énergies

$$\hbar(\omega + \omega') = \hbar\omega''$$

Si $\vec{g} = 0$, les processus sont les processus dits normaux ou N. Comme le montre PEIERLS [18] ils ne contribuent pas directement à la résistance thermique : la quantité de mouvement et l'énergie se conservent dans les collisions. Ces processus interviennent cependant en maintenant la distribution statistique des phonons à l'équilibre thermique ([23] [24]).



Si $q \neq 0$, les processus sont dits du type U ou Umklapp [18] et contribuent à la résistance thermique car il n'y a pas conservation de la quantité de mouvement.

III. 3. EQUATION DE BOLTZMAN.

Pour une polarisation donnée, si, dans un cristal, il y a $N_{j,q}$ phonons de vecteur d'onde $\vec{q}$, chacun d'eux transporte l'énergie $\hbar \omega_{j,q}$ à la vitesse de groupe

$$\frac{\partial \omega_{j,q}}{\partial \vec{q}} = s_{j,q} \quad \text{III(4)}$$

Le flux de chaleur est :

$$\vec{Q} = \sum_{j,q} N_{j,q} \hbar \omega_{j,q} s_{j,q} \quad \text{III(5)}$$

A l'équilibre thermique la distribution des phonons $N_{j,q}^0$ est donnée par la statistique de Bose-Einstein.

$$N_{j,q}^0 = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{j,q}}{k T}} - 1} \quad \text{III(6)}$$

Comme on a vu que $\omega(\vec{q}, j) = \omega(-\vec{q}, j)$, à l'équilibre thermique le flux de chaleur est nul : $\vec{Q} = 0$.

En présence d'un gradient de température et s'il n'y avait pas de collisions entre phonons, la densité de phonons de vecteur d'onde $\vec{q}$ augmenterait suivant la loi définie par :

$$\left[\frac{\partial N_{j,q}}{\partial t} \right]_{\nabla T} = - (s_{j,q} \cdot \vec{\nabla T}) \frac{\partial N_{j,q}}{\partial T} \quad \text{III(7)}$$

En fait comme il y a des collisions entre phonons ; celles-ci vont tendre à limiter le processus précédent et conduire à un état de régime ou état stationnaire défini par :

$$\left[\frac{\partial N_{j,q}}{\partial t} \right]_{\text{Coll}} + (\vec{s}_{j,q} \cdot \vec{v}_T) \cdot \frac{\partial N_{j,q}}{\partial T} = 0 \quad \text{III(8)}$$

qui est l'équation de Boltzman.

III. 3. 1. Temps de relaxation.

Devant la difficulté que l'on a à expliciter le processus de collision on se contente d'écrire que le retour à l'équilibre suit une loi exponentielle :

$$\left[\frac{\partial N_{j,q}}{\partial t} \right]_{\text{Coll}} = \frac{N_{j,q}^0 - N_{j,q}}{\tau_j(q)} = -\frac{n_j(q)}{\tau_j(q)} \quad \text{III(9)}$$

en définissant un temps de relaxation $\tau_j(q)$.

En utilisant cette loi pour résoudre l'équation de Boltzman et en remplaçant en première approximation

$$\frac{\partial N_{j,q}}{\partial T} \text{ par } \frac{\partial N_{j,q}^0}{\partial T},$$

il vient :

$$n_j(q) = - (\vec{s}_{j,q} \cdot \vec{v}_T) \frac{\partial N_{j,q}^0}{\partial T} \tau_j(\vec{q}) \quad \text{III(10)}$$

soit :

$$n_j(q) = - (\vec{s}_{j,q} \cdot \vec{v}_T) \frac{C_j(\vec{q})}{\hbar \omega_{j,q}} \cdot \tau_j(\vec{q})$$

$$\begin{aligned}
 C_j(\vec{q}) &= \hbar \omega_{j,q} \frac{\partial N_{j,q}}{\partial T} \\
 &= \frac{(\hbar \omega_{j,q})^2}{k T^2} \cdot \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_{j,q}}{k T}}}{\left(e^{-\frac{\hbar \omega_{j,q}}{k T}} - 1 \right)^2} \quad \text{III(11)}
 \end{aligned}$$

représente la contribution du mode $(\vec{q}, j)$ à la chaleur spécifique.

En reportant dans l'équation III (5) et en écrivant que

$$\vec{Q} = -K \vec{\nabla} T$$

il est possible de calculer la conductivité thermique. Dans le cas simple d'un solide isotrope, elle s'écrit :

$$K = \frac{1}{3} \sum_j C_j(\vec{q}) s_{j,q}^2 \cdot \tau_{j,q} \cdot d^3q \quad \text{III(12)}$$

où $C_j(\vec{q})$ est la contribution à la chaleur spécifique due aux modes de polarisation j , centrés sur $\vec{q}$ dans l'intervalle d^3q .

La conductivité thermique dépend donc du temps de relaxation $\tau(\vec{q})$. Si plusieurs processus de diffusion des phonons interviennent sans interagir, il est possible d'ajouter les probabilités de transition relatives à chacun de ces processus et d'écrire :

$$\frac{1}{\tau(\vec{q})} = \sum_i \frac{1}{\tau_i(\vec{q})}$$

Les divers temps de relaxations sont caractéristiques des divers mécanismes responsables de la limitation de la conductivité thermique du réseau. Depuis les premiers travaux effectués par PEIERLS [18], de nombreux chercheurs ont apporté leur contribution dans ce domaine (*) citons notamment les suivants.

POMERANCHUK [21] a proposé de tenir compte des termes anharmoniques du 4ème ordre,

HERPIN [22] a suggéré de considérer l'influence des défauts ponctuels.

KLEMENS [23] a étudié la contribution simultanée des termes anharmoniques et des imperfections ponctuelles.

CALLAWAY [24] et TAVERNIER [25] ont donné un modèle dans lequel les processus anharmoniques normaux ont pour rôle d'assurer l'équilibre statistique entre les phonons dont la quantité de mouvement est modifiée par les processus U et les fluctuations de masse.

CARRUTHERS [26] a discuté l'influence des termes anharmoniques.

ZIMAN [27] a proposé une théorie basée sur une méthode variationnelle que nous allons décrire et dont nous utiliserons les résultats par la suite.

III. 3. 2. Résolution variationnelle de l'équation de Boltzman.

L'équation de Boltzman peut être résolue en utilisant une méthode variationnelle qui donne une limite inférieure

(*) CARRUTHERS [19] et plus récemment TAVERNIER [20] ont publié des articles relatifs aux problèmes généraux de la conductivité thermique de réseau.

de la conductivité thermique (cf Annexe .II)

Dans le cas d'un solide isotrope et pour des processus de diffusion du type U à trois phonons acoustiques, ZIMAN [27] a exprimé par cette méthode la conductivité thermique de réseau K_{ac} sous la forme (cf Annexe II) :

$$\frac{1}{K_{ac}} = W_{ac} \approx \frac{g^2 h^3 \gamma^2}{kT^2 \rho c^2} \iint N_q N_{q'}, (1 + N_{q''}^0) q q' q'' dS' d^3q \quad \text{III(13)}$$

avec h : constante de Planck, soit $h = \frac{h}{2\pi}$

k : constante de Boltzman

ρ : masse spécifique

c : chaleur spécifique

γ : paramètre d'anharmonicité ou constante de Grüneisen

g : module du vecteur du réseau réciproque g

($g = 2 q_D$ avec q_D rayon de Debye, dans l'approximation de Debye)

dS' est l'élément de surface de conservation de l'énergie dans l'espace réciproque

d^3q est l'élément de volume du même espace.

Antérieurement à ZIMAN, LEIBFRIED et SCHLÖMAN [28] avaient évalué la conductivité thermique de réseau à haute température ($T \gg \theta_D$) pour un réseau cubique à faces centrées. Ils avaient utilisé une méthode variationnelle, un modèle de dispersion de BORN et KARMAN [29] et considéré seulement les processus de diffusion à trois phonons acoustiques.

Leur résultat est donné par :

$$\frac{1}{K_{ac}} = W_{ac} \approx \frac{10}{24} \frac{1}{(4)^{1/3}} \cdot \left(\frac{h}{k} \right)^3 \frac{\gamma^2}{M \delta \theta_D^2} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \quad \text{III(14)}$$

avec M : masse atomique moyenne

δ^3 : volume atomique moyen

θ_D : température de Debye.

III. 4. CORPS FERROELECTRIQUES : PHONONS OPTIQUES.

Les calculs précédents qui sont valables pour les modes acoustiques n'excluent pas la possibilité d'interactions entre ces derniers et les modes optiques ce qui contribuerait à la résistance thermique, surtout à haute température. La vitesse de groupe des phonons optiques est généralement faible de telle sorte qu'ils transportent un flux de chaleur faible.

L'importance relative de tels processus est souvent négligeable car elle est limitée par la probabilité de satisfaire aux règles de conservation de l'énergie.

Cependant pour les corps ferroélectriques l'existence de modes optiques d'énergie relativement basse laisse prévoir des mécanismes de dispersion supplémentaires liés aux collisions phonons acoustiques phonons optiques, dont nous tiendrons compte dans le calcul de la conductivité thermique.

Auparavant nous allons préciser les caractéristiques essentielles de ces modes optiques en rappelant les bases et principaux résultats de la théorie dynamique de la ferroélectricité élaborée par COCHRAN [30] .

III. 5 Théorie de COCHRAN.

COCHRAN se propose de montrer qu'une transition ferroélectrique ou antiferroélectrique est le résultat de l'instabilité d'un cristal pour certains modes de vibrations dont l'étude peut être traitée comme un problème de dynamique cristalline.

Le modèle considéré est le modèle de coquille : "shell model" [31], utilisé tout d'abord dans le cas d'un cristal diatomique. Le principe de ce modèle consiste à grouper la charge de chaque ion en deux parties. La première, constituée par les noyaux et une fraction des électrons, est appelée coeur "core". La seconde, constituée par le reste des électrons, est appelée coquille "shell".

Dans le cas d'un cristal diatomique, COCHRAN utilise le modèle pour l'ion négatif en bloquant ;
 Xe charges dans le coeur et Ye charges dans la coquille

L'ion positif est considéré comme une charge unique de valeur Ze .

Le bon accord de modèle avec l'expérience est lié aux choix des valeurs de X et Y dont seule la somme est imposée

$$X + Y = -Z$$

Les forces qui interviennent sont :

a) d'une part les forces supposées centrales qui traduisent les actions à courte distance entre noyaux et coquille :

- soit R_0 la constante de force entre le coeur de l'ion positif et la coquille.

- soit k la constante de force entre le coeur de l'ion négatif et la coquille.

b) d'autre part les forces dues à l'action du champ local E sur les charges. Comme le champ local dépend de la polarisation P ces forces traduisent les actions à longue distance dans le cristal.

Les masses des coeurs des ions positifs et négatifs de la coquille sont notées respectivement m_1 , m_2 et O .

Dans le cas de l'approximation harmonique et pour un vecteur d'onde nul (approximation des ondes longues, $q = 0$), COCHRAN considère que chaque type de charge appartient à un réseau qu'il suppose rigide. Il peut alors écrire les équations des mouvements relatifs des trois réseaux (cf: annexe III)

Il considère seulement le cas des vibrations à haute fréquence dans le cristal (modes optiques) qui font uniquement intervenir le mouvement de la coquille. Il établit ainsi les relations qui définissent les fréquences ω_{TO} et ω_{LO} des modes optiques longitudinaux et transversaux (pour $q = 0$) :

$$\mu \omega_{TO}^2 = R'_O - \frac{4 \pi (\epsilon_{\infty} + 2) (Z'_e)^2}{9 V} \quad \text{III(15)}$$

$$\mu \omega_{LO}^2 = R'_O + \frac{8 \pi (\epsilon_{\infty} + 2) (Z'_e)^2}{9 V \epsilon_{\infty}} \quad \text{III(16)}$$

$$\text{avec} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad ; \quad R'_O = \frac{R_O k}{R_O + k} \quad ; \quad \text{III(17)}$$

$$Z' = Z + \frac{R_O}{R_O + k} V$$

ϵ_{∞} : constante diélectrique en haute fréquence

V : volume de la maille

A partir de la relation de LYDANE [32] .

$$\left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2 = \frac{\xi_0}{\xi_\infty} \quad \text{III(18)}$$

où ξ_0 est la constante diélectrique statique,

on remarque que si ω_{TO} est nul, ce qui correspond à la condition traduisant un état ferroélectrique :

$$R'_0 = \frac{4\pi(\xi_\infty + 2)(Z'_e)^2}{9V} \quad \text{III(19)}$$

Ces résultats sont basés sur l'approximation harmonique. En considérant que l'une des conséquences de l'anharmonicité des vibrations de réseaux est que des paramètres comme R_0 , V et Z dépendent linéairement de la température, Cochran pose :

$$1 - \frac{4\pi(\xi_\infty + 2)(Z'_e)^2}{9VR'_0} = \frac{\mu\omega_{TO}^2}{R'_0} = A(T - T_c) \quad \text{III(20)}$$

A partir des résultats précédents cette expression, permet d'établir la relation :

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \xi_\infty + \frac{4\pi(\xi_\infty + 2)^2(Z'_e)^2}{9VR'_0 A(T - T_c)} \\ &= \xi' + \frac{4\pi C}{T - T_c} \end{aligned} \quad \text{III(21)}$$

qui apparaît comme une loi de Curie Weiss où la constante

de Curie $\mathcal{C}$ peut être définie à partir de paramètres physiques microscopiques.

Dans un dernier stade Cochran généralise son étude aux cristaux cubiques plus complexes et en particulier au titanate de baryum.

Comme précédemment il montre qu'une transition ferroélectrique est liée à l'existence d'un mode optique dont la fréquence ω_{TO} (pour $q = 0$) dans la phase cubique dépend de la température suivant :

$$\omega_{TO} = A (T - T_C)^{1/2} \quad \text{III(22)}$$

L'étude est complétée par l'introduction de termes anharmoniques dans l'expression du potentiel traduisant l'action entre les ions, ce qui permet de retrouver les résultats de la théorie qualitative de Devonshire. La constante diélectrique statique, la polarisation spontanée à la transition, la constante de Curie, les paramètres d'anharmonicité dans l'expression de l'énergie libre, la différence entre la température de transition et la température de Curie sont calculés théoriquement et comparés aux valeurs expérimentales. L'accord est satisfaisant.

L'existence d'un mode optique transversal dépendant de la température a été confirmée expérimentalement pour des corps ferroélectriques du type perovskite :

- par les mesures dans le domaine infrarouge de BARKER et TUIKHAM [33] , SPITZER [34] BARKER [35] pour Sr Ti O_3 et Ba Ti O_3 .

- par les études de diffraction de neutrons (COWLEY [36]) pour Sr Ti O_3 .

Il n'en est pas de même pour les ferroélectriques dont la transition est du type ordre - désordre : . .

Groupe du sulfate de glycolle

Groupe de HKH_2PO_4

Aussi, dans le chapitre suivant nous nous limiterons au calcul de la conductivité thermique de Ba Ti O_3 et Sr Ti O_3 et n'étudierons pas le cas du sulfate de glycolle qui de plus présente un réseau cristallin complexe.

C H A P I T R E I V .

Conductivité thermique de ferroélectriques du type pérovskite titanate de baryum et titanate de strontium.

Dans ce chapitre nous nous proposons de calculer la conductivité thermique du titanate de baryum et du titanate de strontium à haute température ($T \gg \theta_D$). Nous utiliserons d'une part l'expression III (13) établie par ZIMAN à partir d'une méthode variationnelle et d'autre part un modèle simple de courbes de dispersion appliqué au cas particulier des ferroélectriques considérés. Nous nous limiterons au cas des processus U à trois phonons.

Rappelons que NETTLETON [37] a calculé la conductivité thermique de Sr Ti O_3 à basse température en envisageant des processus à quatre phonons. Il en déduit que, c'est surtout la dégénérescence entre branche longitudinale acoustique et transversale optique qui est responsable d'un affaiblissement de la conductivité thermique au voisinage de la transition.

IV. 1. MODELE DE COURBES DE DISPERSION. [52]

Mathématiquement il est difficile de tenir compte de la forme exacte des courbes de dispersion de Sr Ti O_3 (OWLEY [36]) et Ba Ti O_3 (LEFKOWITZ [38]). De plus pour Ba Ti O_3 ces courbes sont mal connues expérimentalement. En effet les résultats de mesures de diffraction de neutrons de LEFKOWITZ [38] ne donnent les valeurs de la fréquence que pour un vecteur d'onde nul en ce qui concerne les modes optiques, et à la limite de la première zone de Brillouin pour les modes acoustiques.

Dans ces conditions nous avons été conduit à remplacer les courbes de dispersion (reproduites sur les figures 13 et 14) par le modèle approché suivant (fig.15) :

- pour les branches acoustiques A nous avons choisi un modèle de Debye. La vitesse de groupe est supposée indépendante de la polarisation et du vecteur d'onde :

$$\omega = q \cdot s$$

La fréquence de Debye est notée ω_D .

-Nous représentons la branche transversale optique supérieure TO' par un modèle d'Einstein. Tous les modes optiques ont alors la même fréquence ω_0 qui est indépendante du vecteur d'onde, $\omega_0 = \text{Constante}$.

-Nous remplaçons la branche transversale optique inférieure TO par une branche d'hyperbole dont l'ordonnée à l'origine est ω_{TO} et dont l'asymptote est la droite d'équation $\omega' = q' \cdot s'$. Nous appelons ω'_{TO} la fréquence à partir de laquelle on peut confondre la branche d'hyperbole et son asymptote en faisant une erreur relative inférieure à 3 %.

Nous posons $\frac{\omega_D}{\omega'_{TO}} = \frac{s}{s'} = \alpha$ où ω'_{TO} est la

fréquence maximum des phonons de cette branche optique. De cette façon nous introduisons un paramètre ajustable α qui restera assez voisin de l'unité.

-Nous supposons que ω_{TO} dépend de la température suivant la loi $\omega_{TO}^2 = A' |T - T_c|$ où A' est une constante. Nous admettons que cette loi est valable non seulement dans la phase paraélectrique (phase cubique) comme l'indique la théorie de COCHRAN, mais aussi dans la phase ferroélectrique.

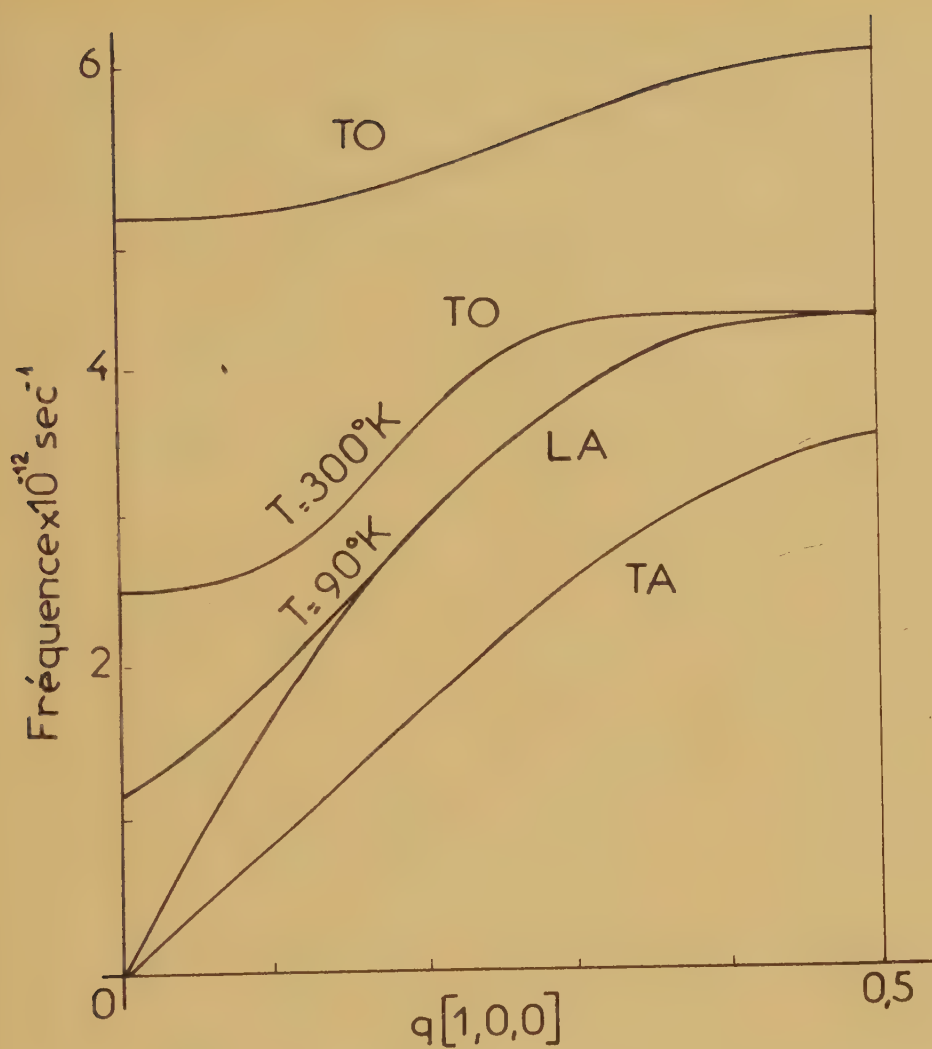


Figure 13

Courbes de dispersion de SrTiO₃
d'après COWLEY [36]

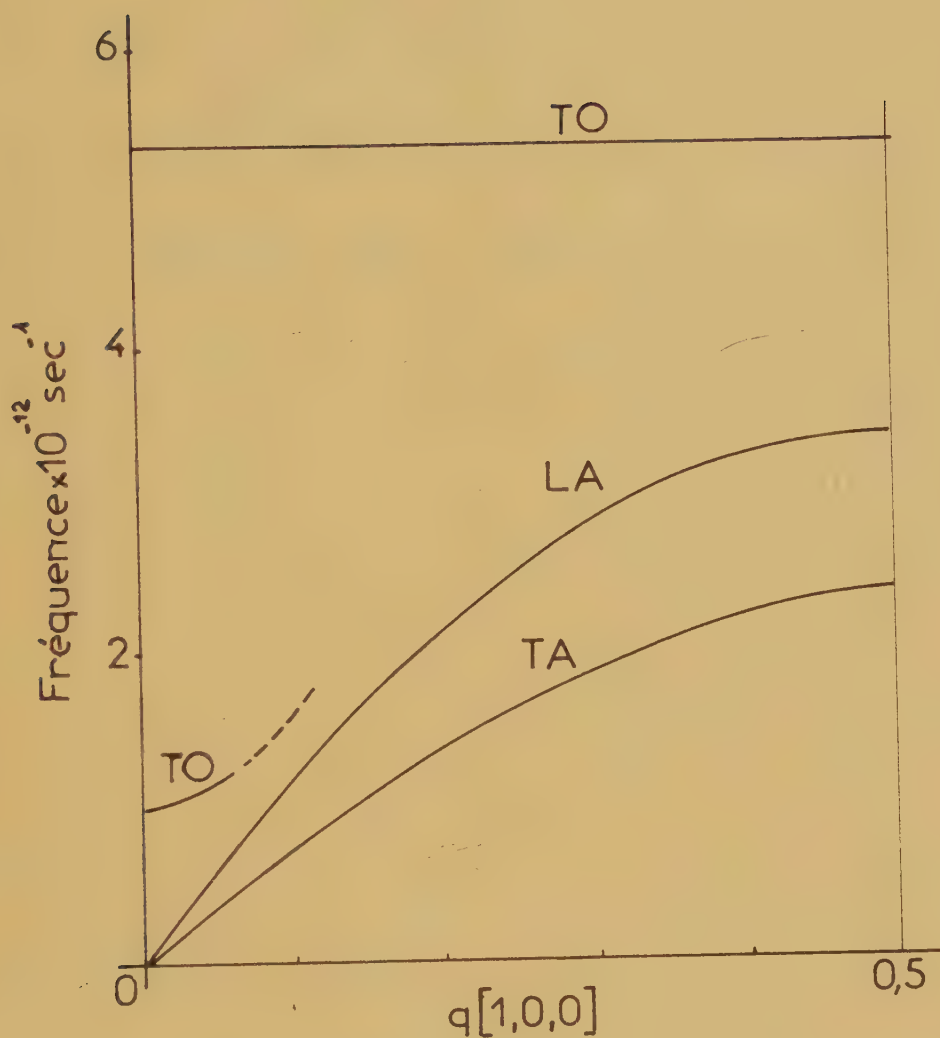


Figure 14

Forme des courbes de dispersion
de BaTiO₃, d'après LEFKOWITZ [38]

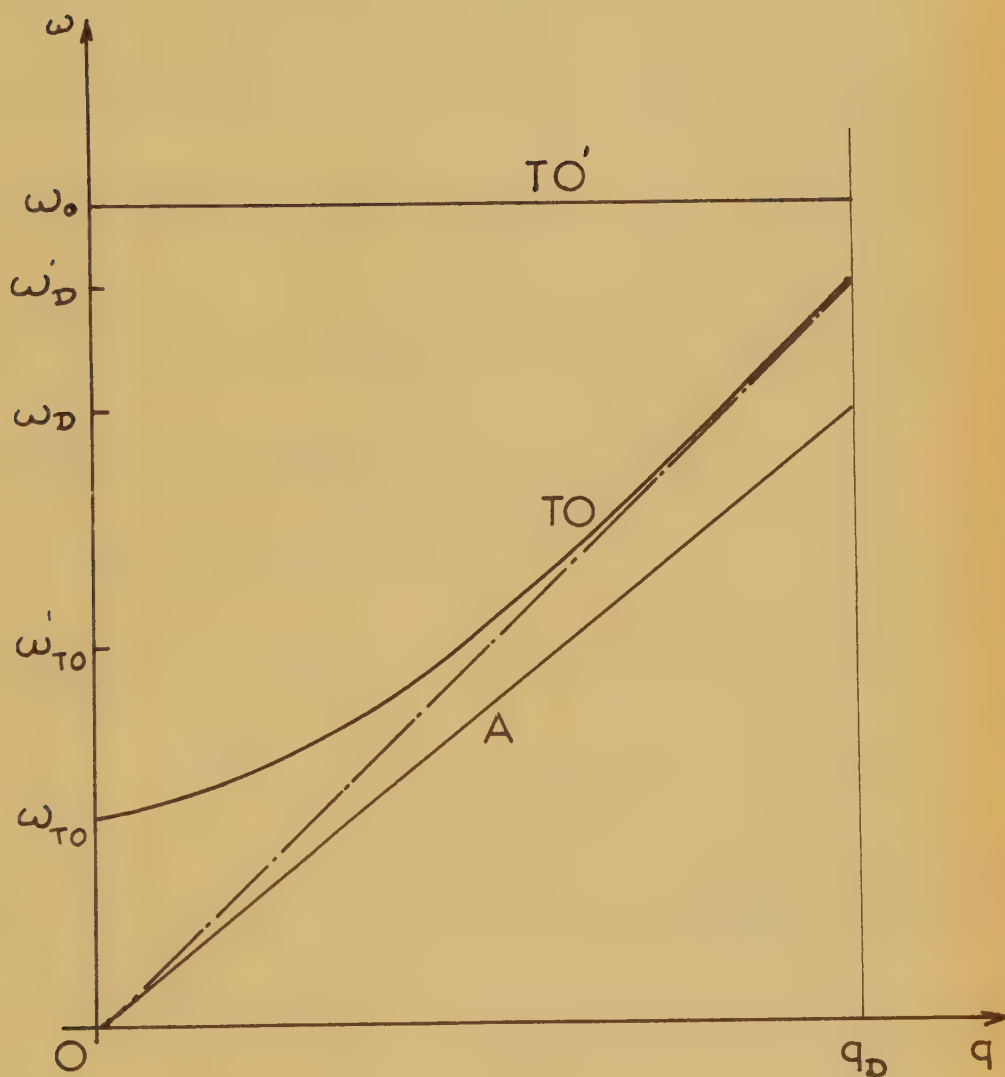


Figure 15 Modèle de courbes de dispersion

En effet, les résultats expérimentaux de SPITZER [34] BALLANTYNE [39] HARADA [40][41] mettent en évidence l'existence d'un mode transversal optique de fréquence relativement basse dans la phase ferroélectrique. Le mode optique considéré dans la phase paraélectrique, de fréquence $\omega_{TO'}$, se dédoublerait en deux modes [29] [42] :

- un premier mode doublement dégénéré suivant les axes $\vec{a}$ du cristal.

- un deuxième mode suivant l'axe $\vec{c}$.

Les fréquences de ces modes pour un vecteur d'onde nul dépendraient de la température.

IV. 2. CALCUL DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE.

En plus des processus U du type :

a) (acoustique) + (acoustique) $\rightleftharpoons$ (acoustique)
symbolisé par :



le modèle choisi pour les courbes de dispersions permet d'envisager d'autres processus U mettant en jeu à la fois des phonons acoustiques et optiques, soit :

b) $A + A \rightleftharpoons TO'$

et

c) $A + TO \rightleftharpoons TO'$

En tenant compte de ces processus de diffusion supplémentaires la conductivité thermique est alors :

$$\frac{1}{K} = W = W_{ac} + W_{op1} + W_{op2} \quad IV(1)$$

Les résistances thermiques W_{ac} , W_{opl} et W_{op2} correspondent respectivement aux processus de diffusion (a)(b)(c).

Le terme W_{ac} peut être calculé à partir de l'expression III (14) établie par LEIFRIED ET SCHLOEMAN.

IV. 2. 1. Calcul de W_{opl} .

D'après ce que nous venons de dire, ce terme est dû aux collisions entre phonons acoustiques avec création de phonons optiques.

Les règles de sélection sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{q} + \vec{q}' &\rightleftharpoons \vec{q}'' + \vec{g} \\ \omega + \omega' &= \omega_0 \end{aligned} \quad \text{IV(2)}$$

Dans ce cas nous pouvons calculer W_{opl} à partir de l'expression III(13) établie par ZIMAN, le calcul est identique à celui effectué par LEROUX-HUGON [43] .

Dans l'espace réciproque la surface de conservation de l'énergie pour une valeur donnée de $\vec{q}$ est une portion de sphère (ZIMAN [27]) dont l'aire est :

$$S' = \frac{\pi (\omega_0 - \omega)}{s^2} (\omega_0^2 - \omega_D^2) \quad \text{IV(3)}$$

La sommation sur les phonons se limite aux phonons dont les énergies satisfont à :

$$\omega_0 - \omega_D \leq \omega \leq \omega_D$$

Finalement on transforme l'intégration dans l'espace réciproque en une intégration sur les énergies. On prend pour distributions approchées des phonons acoustiques la valeur

$$N_q^o \simeq \frac{k T}{\hbar \omega}$$

qui correspond à l'équilibre thermique à haute température. Pour la branche optique supérieure TO', on écrit :

$$N_{q''}^o = \left(e^{\frac{\hbar \omega_o}{k T}} - 1 \right)^{-1}$$

car en général on ne peut pas admettre que

$$\hbar \omega_o \ll k T.$$

On arrive ainsi au résultat suivant [43] :

$$W_{opl} \simeq \frac{9}{32} \cdot \frac{(6 \pi^2)^{1/3}}{\pi} \cdot \left(\frac{\hbar}{k} \right)^3 \cdot \frac{\gamma^2 R_1}{M \delta \theta_D^2} \quad \text{IV(4)}$$

avec

$$R_1 = \left[1 + \left(e^{\frac{\hbar \omega_o}{k T}} - 1 \right)^{-1} \right] \left(\frac{\omega_o^2}{\omega_D^2} - 1 \right) \left(6 \frac{\omega_o}{\omega_D} - 4 - \frac{\omega_o^3}{\omega_D^3} \right)$$

IV. 2. 2. Calcul de W_{op2}

Ce terme correspond à la collision entre un phonon acoustique A et un phonon optique TO, et à la création d'un phonon optique TO'.

Dans ce cas d'après le modèle considéré la relation de conservation de l'énergie est :

$$\omega + \omega' = \omega_0$$

Elle peut s'écrire :

$$s q + s' q' = \omega_0$$

ou

$$q' = \alpha \left(\frac{\omega_0}{s} - q \right)$$

avec

$$\frac{s}{s'} = \alpha$$

Ceci revient à négliger les phonons optiques de la branche TO dont les énergies sont inférieures à ω'_{TO} (de vitesse de groupe inférieure à s'). En effet il est vraisemblable que la contribution de ces phonons est faible par rapport à celle des phonons du reste de cette branche TO. Finalement l'approximation précédente équivaut à ne tenir compte que de la partie de l'hyperbole qui peut être confondue avec son asymptote.

Dans l'espace des $\vec{q}$ la surface de conservation de l'énergie est alors une portion de sphère (fig. 16) d'aire :

$$S' = \frac{\pi}{q} \alpha \left(\frac{\omega_0}{s} - q \right) \left\| \left[q + \alpha \left(\frac{\omega_0}{s} - q \right)^2 \right] - \frac{\omega_D^2}{s^2} \right\| \quad \text{IV}(5)$$

$$= \frac{\pi}{s^2} \alpha \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\omega} \right) \left[(\alpha^2 \omega_0^2 - \omega_D^2) + (1 - \alpha)^2 \times \right. \\ \left. \left(\omega^2 + \frac{2\alpha}{1 - \alpha} \cdot \omega \cdot \omega_0 \right) \right]$$

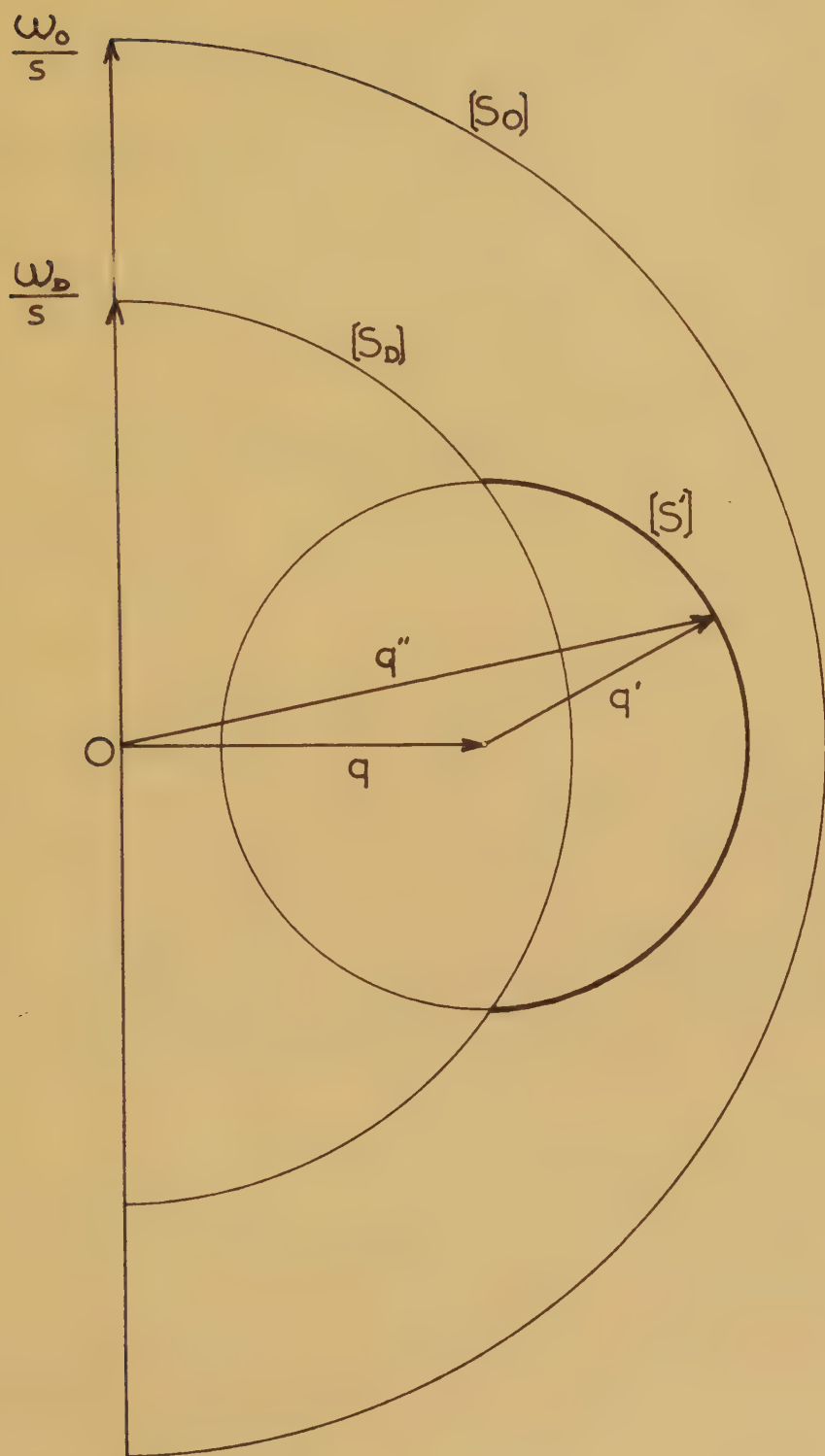


Figure 16 Surface de conservation de l'énergie

La résistance thermique W_{op2} est calculée à partir de l'expression III (13) comme précédemment. L'intégration sur les phonons est limitée aux phonons dont les énergies satisfont à :

$$(a) \quad \omega_0 - \omega'_D \leq \omega \leq \omega_D$$

dans le cas où

$$\omega'_{TO} \leq \omega_0 - \omega_D$$

et à :

$$(b) \quad \omega_0 - \omega'_D \leq \omega \leq \omega_0 - \omega'_{TO}$$

dans le cas où

$$\omega'_{TO} \geq \omega_0 - \omega_D$$

Le cas (a) correspond à une température voisine de la température de Curie.

En transformant l'intégration dans l'espace réciproque en une intégration sur les énergies, l'intégrale de l'expression III (13) est ramenée au calcul de :

$$I = \int_{\omega_0 - \omega'_D}^{\omega_D} S' \cdot \omega^2 d\omega \quad \text{IV(6)}$$

dans le cas (a)

et de :

$$I = \int_{\omega_0 - \omega_D'}^{\omega_0 - \omega_{TO}'} S' \omega^2 d\omega \quad \text{IV(7)}$$

dans le cas (b).

Finalement nous arrivons au résultat suivant :

$$W_{cp2} \simeq \frac{9}{32} \cdot \frac{(6 \pi^2)^{1/3}}{\pi} \cdot \left(\frac{h}{k}\right)^3 \cdot \left(\frac{2 \alpha^2}{\alpha + 1}\right) \cdot \frac{\gamma^2 R_2}{M \delta \theta^2 D} \quad \text{IV(8)}$$

où le facteur R_2 résulte de l'intégration. Il dépend de la valeur de ω_{TO}' .

$$(1) \quad \text{pour } \omega_{TO}' \ll \omega_0 - \omega_D$$

$$R_2 = \left[1 + \left(e^{\frac{h \omega_0}{k T}} - 1 \right)^{-1} \right] \alpha^{-2} \times$$

$$\left\{ (A^2 - 1) \left[3 A (\alpha^2 + 1) - A^3 - 2 (\alpha^3 + 1) \right] + 4 \alpha^{-1} (1 - \alpha) A^2 \times \right.$$

$$\left[\alpha^3 - (A - 1)^3 \right] + 1,5 \alpha^{-2} (1 - 3 \alpha) A \left[\alpha^4 - (A - 1)^4 \right]$$

$$\left. - 1,2 \alpha^{-1} (1 - \alpha)^2 \left[\alpha^5 - (A - 1)^5 \right] \right\} \quad \text{IV(9)}$$

$$\text{avec } A = \alpha \frac{\omega_0}{\omega_D}$$

Sur cette expression on vérifie que lorsque la branche optique TO a pour asymptote la branche acoustique A c'est-à-dire pour $\alpha = 1$, on retrouve $R_2 = R_1$.

(2) Pour $\omega'_{TO} \gg \omega_o - \omega_D$

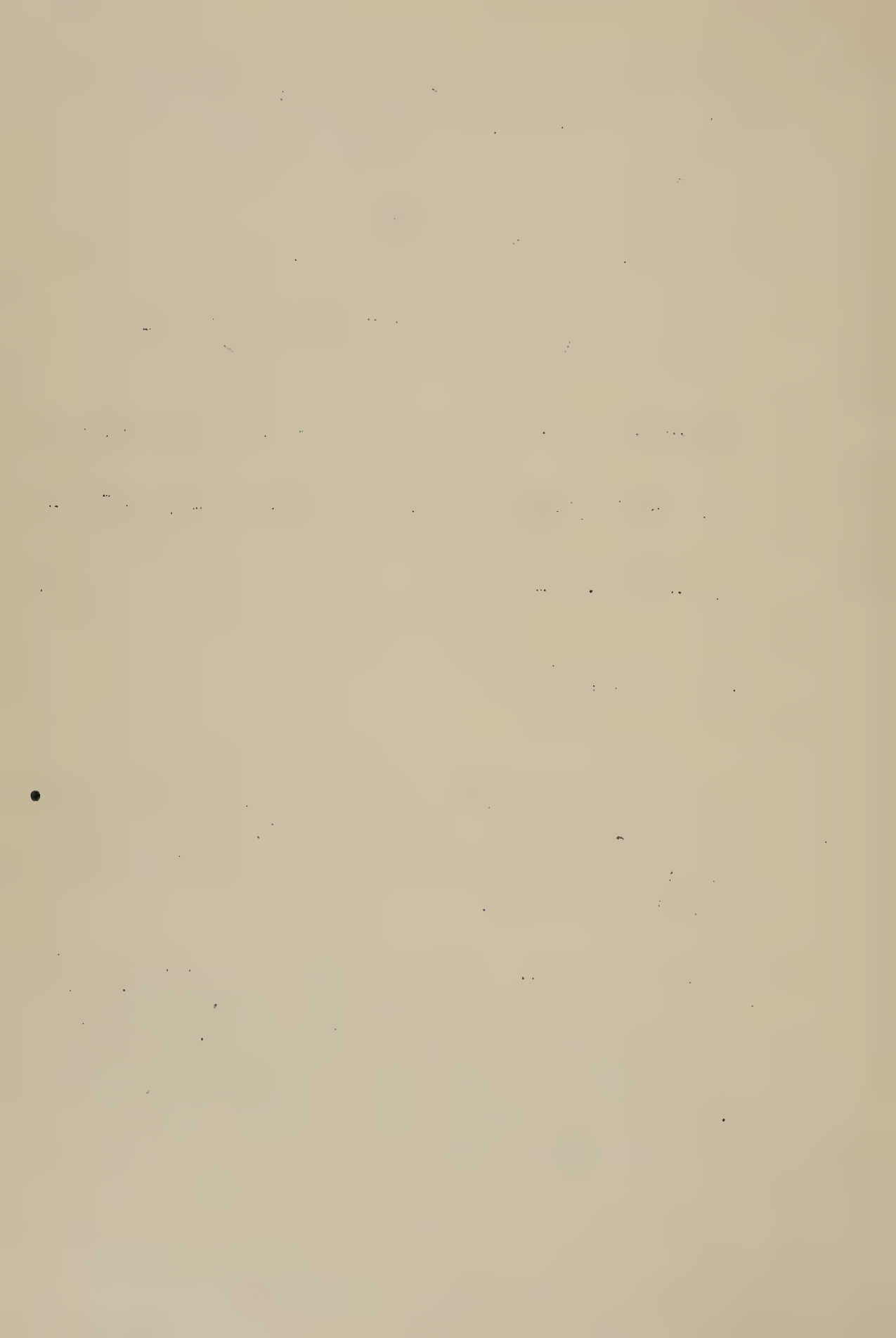
Dans ce cas le facteur R_2 devient :

$$R_2 = \left[1 + \left(e^{\frac{\hbar \omega_o}{k T}} - 1 \right)^{-1} \right] \alpha^{-2} \left[(A^2 - 1) \times \right. \\ \left. \left[3A(1-B^2) - 2(1-B^3) \right] + 4 \alpha^{-1} (1 - \alpha) A^2 \left[(A-B)^3 - (A-1)^3 \right] \right. \\ \left. + 1,5 \alpha^{-2} (1-3\alpha) A \left[(A-B)^4 - (A-1)^4 \right] - 1,2 \alpha^{-1} (1-\alpha)^2 \times \right. \\ \left. \left[(A-B)^5 - (A-1)^5 \right] \right] \quad \text{IV(10)}$$

$$\text{avec } B = \alpha \frac{\omega'_{TO}}{\omega_D}$$

En regroupant dans la formule IV(1) les résultats obtenus nous obtenons une expression qui, dans le chapitre V va nous permettre de calculer la conductivité thermique de BaTiO_3 et SrTiO_3 .

En conclusion, dans ce chapitre nous avons établi une expression de la conductivité thermique, à partir d'un modèle simplifié de courbes de dispersions, en considérant non seulement les processus de diffusion des phonons acoustiques entre eux, mais aussi les processus qui font intervenir les phonons optiques.



CHAPITRE V.

Comparaison de la théorie avec les résultats expérimentaux.

Nous allons comparer les valeurs de la conductivité thermique du titanate de baryum et du titanate de strontium, que nous avons obtenues à partir de nos résultats expérimentaux avec celles que nous déduisons de l'expression théorique précédemment établie.

V. 1. CAS DU TITANATE DE BARYUM.

V. 1. 1. Valeur de la conductivité thermique à la température ambiante : $T = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}$

A la température ambiante, c'est-à-dire pour $T \gg \theta_D$, la chaleur spécifique de réseau est approximativement

$$C \simeq 3 N k$$

La conductivité thermique, calculée à partir de l'expression IV (1) vaut :

$$K_{\text{théorique}} \simeq 35 \text{ mW cm}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$$

D'autre part la valeur expérimentale :

$$K_{\text{expérimentale}} = 31 \text{ mW cm}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$$

est déterminée à partir de nos résultats de mesure du coefficient de diffusivité thermique D et de la chaleur spécifique C [8] (mesurés pour les mêmes échantillons) d'après

$$K = D C \rho.$$

Malgré le bon accord entre la théorie et l'expérience, il faut à nouveau préciser que, du fait de la simplicité du modèle théorique adopté et des approximations faites, l'expression nous permet plutôt d'évaluer l'ordre de grandeur que la valeur exacte de la conductivité.

Les valeurs des paramètres physiques utilisés dans le calcul sont consignés dans le tableau I.

Le paramètre d'anharmonicité γ est évalué d'après la relation :

$$\gamma \approx \frac{3\beta}{\psi c \rho} \quad V(1)$$

où β et ψ représentent respectivement le coefficient de dilatation linéaire et le coefficient de compressibilité.

ψ est déterminé à partir des constantes élastiques C_{11} et C_{12} d'après :

$$\frac{1}{\psi} = \frac{C_{11} + 2 C_{12}}{3} \quad V(2)$$

V. 1. 2. Comparaison qualitative.

Comme la conductivité thermique calculée d'après l'expression III(13) peut se mettre sous la forme :

$$K \approx \frac{c^2}{\eta}$$

et que d'autre part

$$D = \frac{K}{c \rho} \quad \text{on peut écrire} \quad \frac{D \rho}{c} \approx \frac{1}{\eta}$$

Comme au voisinage du point de Curie la chaleur spécifique n'est pas constante mais présente une anomalie, nous comparons la dépendance en température de

$$\left(\frac{D \rho}{C} \right)_{\text{exp}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{1}{\eta} \right)_{\text{théo.}} \quad (\text{figure 14})$$

Tableau I

Valeurs des paramètres physiques utilisés dans le calcul de la conductivité thermique.

	Ba Ti O ₃	Sr Ti O ₃
$\theta_D (^{\circ}\text{K})$	198 [13]	257
$M (10^{-3} \text{ kg})$	46,6	36,7
$\delta (\text{\AA})$	2,35	2,29
$C_{11} (\text{Newton m}^{-2})$	2,06 10^{11}	3,17 10^{11}
C_{12} " "	1,40 10^{11} [53]	1,02 10^{11} [54]
$\beta (^{\circ} \text{K}^{-1})$	0,88 10^{-5} [55]	1,03 10^{-5} [56]
γ	1,35	1,64
$\frac{\omega_0}{2 \pi} (\text{sec}^{-1})$	5,4 10^{12} [38][34]	6 10^{12} [36]
$\frac{A'}{2 \pi} (\text{sec}^{-1} \text{K}^{-\frac{1}{2}})$	2,8 10^{11}	

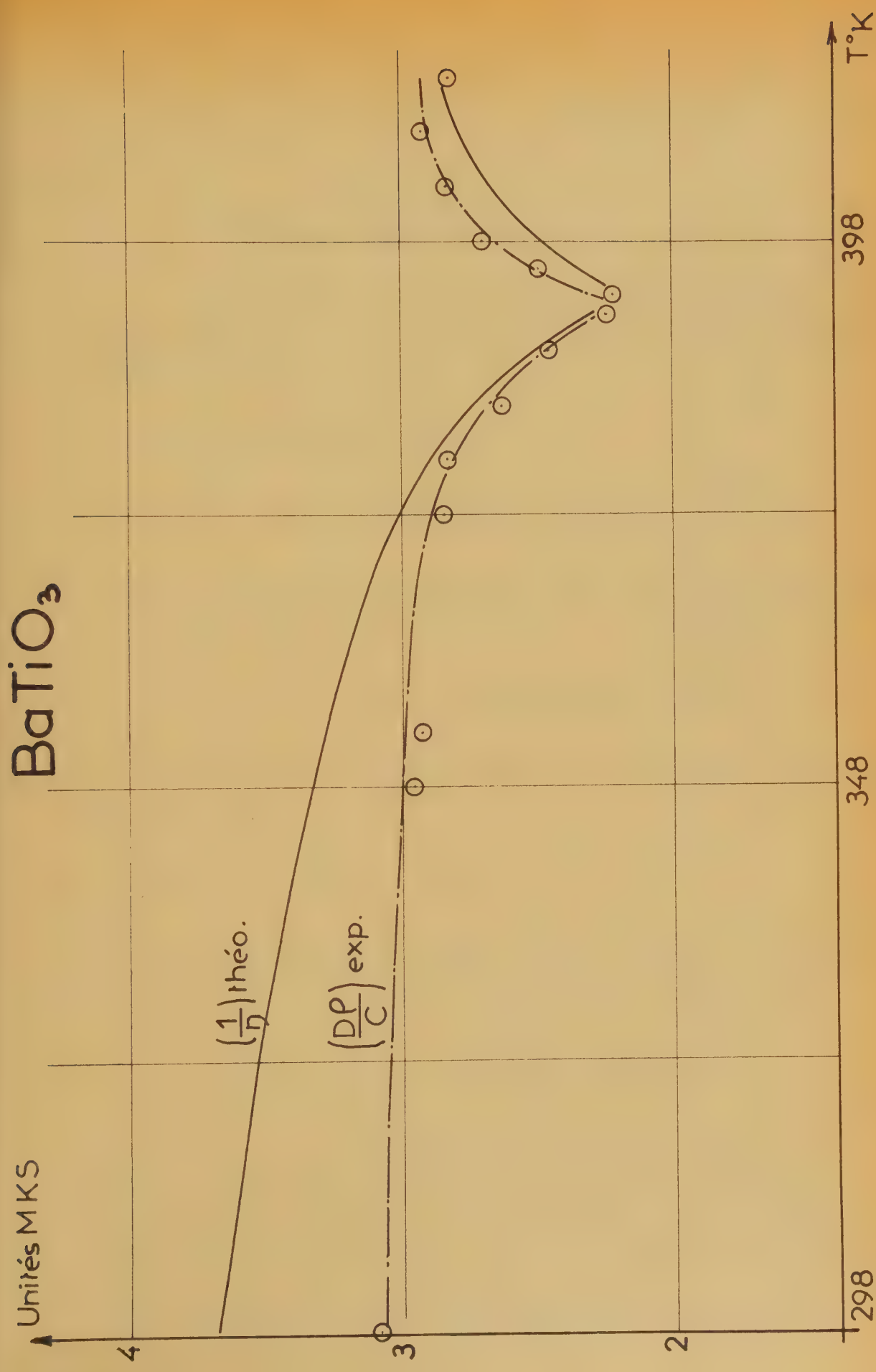


Figure 17

Pour le calcul de $\left(\frac{1}{\eta}\right)_{\text{théo}}$, nous prenons :

$$\frac{\omega'_{\text{TO}}}{\omega_{\text{TO}}} = 3,5$$

ce qui, nous le rappelons, correspond à une erreur relative inférieure à 3 % quand on confond ainsi la branche d'hyperbole avec son asymptote.

D'autre part, nous avons choisi

$$A' = 2 \pi \times 2,8 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} \circ \text{K}^{-\frac{1}{2}}$$

Cette valeur est voisine de celle calculée au-dessus de la température de Curie ($T_c = 383 \text{ }^\circ\text{K}$) par NAKAMURA [42] qui donne

$$A' = 2 \pi \times 1,2 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} \circ \text{K}^{-\frac{1}{2}}$$

Remarquons que la valeur de A' choisie permet de prévoir qu'à $473 \text{ }^\circ\text{K}$:

$$\omega_{\text{TO}} = 2 \pi \times 2,5 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1},$$

alors que la valeur de ω_{TO} calculée [42] d'après les résultats expérimentaux de BALLANTYNE [39] relatifs au spectre de fréquence de la constante diélectrique ϵ'' est

$$\omega_{\text{TO}} = 2 \pi \times 2,7 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

En ce qui concerne les courbes de la figure (17), la courbe théorique rend bien compte du minimum observé sur la courbe expérimentale. C'est le terme relatif à W_{op2} dans l'expression de $\left(\frac{1}{\eta}\right)_{\text{théo}}$ qui est responsable de cette anomalie au voisinage du point de Curie.

Au contraire, loin de la température de Curie (par valeurs supérieures ou inférieures) le terme W_{op2} est négligeable.

Le paramètre α permet de jouer sur l'amplitude de l'anomalie ; pour $\alpha = 1$ cette amplitude est maximum, en effet dans ce cas l'asymptote de la branche TO est confondue avec la branche A (dégénérescence) les interactions entre phonons optiques et acoustiques sont maximales. Nous avons choisi ici $\alpha = 0,84$, valeur qui est voisine de l'unité. En prenant, comme nous l'avons fait, une valeur identique de A' de part et d'autre du point de Curie, il existe une importante différence entre les deux courbes dans le domaine ferroélectrique. Cet effet sera discuté par la suite.

V. 2. CAS DU TITANATE DE STRONTIUM.

Pour le titanate de strontium le domaine de températures étudié se situe bien au-dessus de la température de Curie ($T_c \simeq 35 \text{ }^\circ\text{K}$). La branche transversale optique TO ne contribue donc plus sensiblement à la résistance thermique.:

$$W_{op2} = 0$$

L'expression IV (1) se réduit à :

$$\frac{1}{K} = W_{ac} + W_{op1}$$

Le calcul de la conductivité thermique à la température ambiante conduit au résultat suivant :

$$K_{théo} \simeq 33 \text{ mW cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$$

valeur qui est très inférieure à la valeur obtenue à partir des résultats expérimentaux.;

$$K_{exp} = 69 \text{ mW cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$$

Nous constatons une différence notable entre les valeurs expérimentale et théorique, qui peut être expliquée par le choix de Θ_D , comme nous le précisons dans la discussion.

Pour le titanate de strontium la chaleur spécifique ne présente pas d'anomalie dans la gamme de température étudiée (293 °K à 413 °K). Nous comparons donc directement les courbes relatives à K_{exp} et $K_{\text{théo}}$ (figure 18) calculées pour

$$\frac{\omega_0}{\omega_D} = 1,12$$

L'accord est assez satisfaisant, l'écart relatif entre les deux courbes ne dépasse pas 5 % ce qui reste inférieur à la précision expérimentale qui est de 8 %.

V. 3. DISCUSSION.

V. 3. 1. Résultats obtenus pour le titanate de baryum.

Comme nous l'avons vu précédemment les calculs théoriques ont été faits en choisissant $\alpha = 0,84$. C'est la valeur qui permet d'ajuster au mieux les courbes au voisinage de la température de Curie. En procédant ainsi on laisse subsister une divergence notable entre les courbes théorique et expérimentale dans le domaine ferroélectrique. On pourrait réduire légèrement cette divergence en choisissant pour A' des valeurs différentes dans les domaines ferroélectrique et paraélectrique, car rien n'impose a priori que A' soit le même de part et d'autre de la température de Curie.

De plus il semble, qu'assez loin en dessous de la température de Curie, c'est-à-dire au voisinage de la température ambiante, il faille envisager la contribution d'une autre branche transversale optique relativement basse [34] [39] [40] [41]. Ceci justifierait d'ailleurs l'anomalie de conductivité thermique qui existe [44] à la transition inférieure

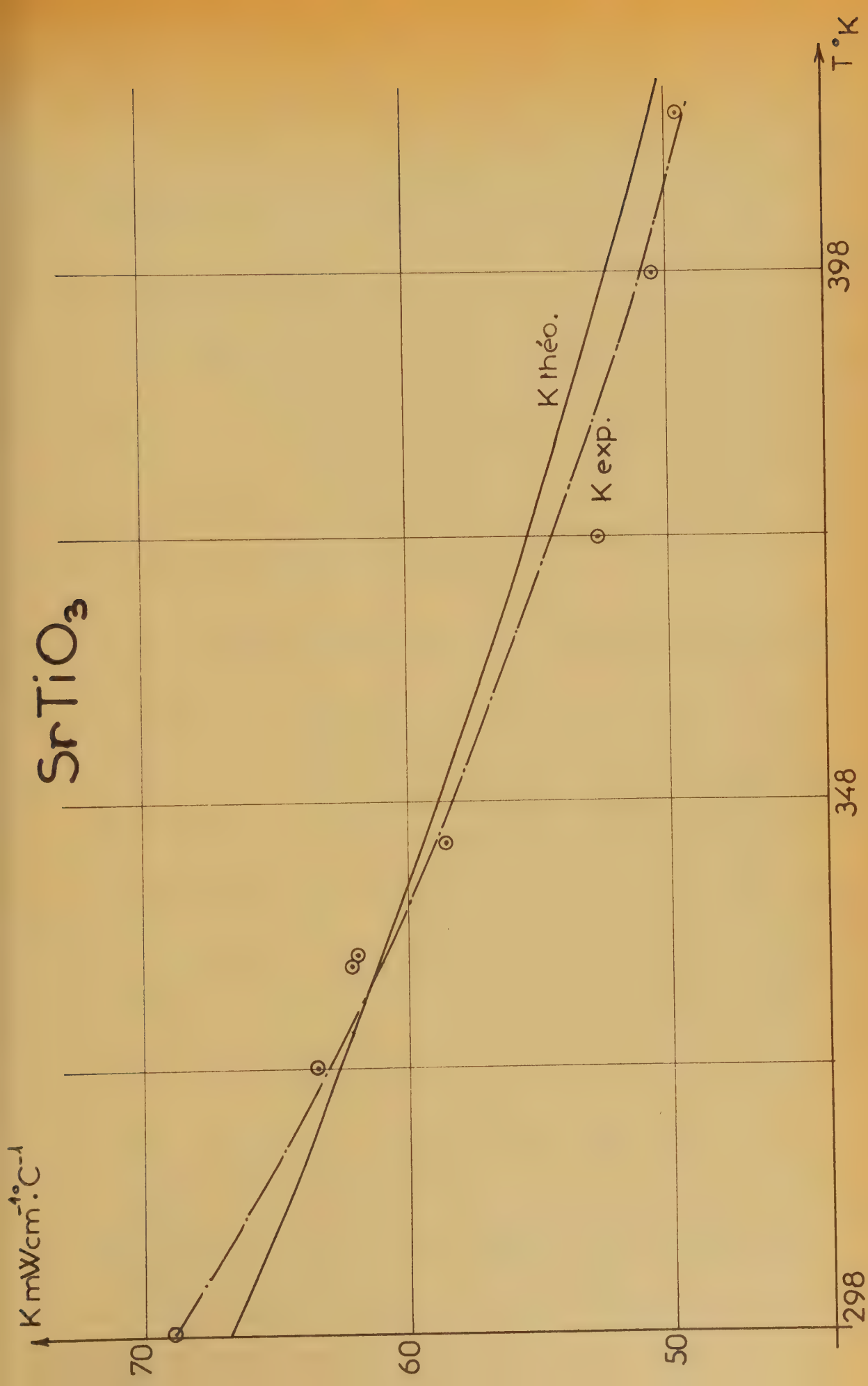


Figure 18

(passage de quadratique à orthorhombique à 273 °K). Une analyse détaillée de ces mécanismes impliquerait la mesure et le calcul de la conductivité thermique suivant les différents axes cristallographiques du cristal.

Si nous revenons aux valeurs expérimentales de la conductivité thermique proprement dite (fig (17) chapitre II) nous remarquons que cette dernière accuse une légère augmentation au-dessus du point de Curie. Théoriquement ceci se traduirait par le fait qu'au point de Curie l'augmentation de chaleur spécifique (qui intervient au carré dans l'expression théorique) est pratiquement compensée par le terme W_{op2} . Par contre au-dessus du point de Curie la chaleur spécifique l'emporterait sur le terme W_{op2} , ce qui se traduirait par une légère anomalie de conductivité.

V. 3. 2. Résultats obtenus pour le titanate de strontium.

Dans le calcul de la valeur théorique de la conductivité intervient la température de Debye. Nous avons utilisé la valeur $\Theta_D = 182$ °K déterminé par TODD et LORENSEN [13] à partir de leurs mesures de chaleur spécifique. Or l'examen des branches acoustiques des courbes de dispersion de $Sr Ti O_3$ [36] (dans le cas de l'approximation d'un milieu élastique isotrope les branches acoustiques sont assimilées à leurs tangentes à l'origine) laisse prévoir une température de Debye supérieure à 250 °K dont l'adoption modifierait les résultats. Pour essayer de lever cette ambiguïté, nous avons cherché à évaluer approximativement Θ_D à partir de la loi de LINDENMAN :

$$\Theta_D \simeq B T_f^{1/2} M^{-5/6} \rho^{1/3}$$

qui relie la température de fusion T_f à la température de Debye. B est une constante qui ne dépend que du type de

structure cristalline.

Comme nous connaissons la valeur de θ_D pour Ba Ti O_3 nous pouvons déterminer la constante B, donc évaluer θ_D pour Sr Ti O_3 . Nous trouvons $B = 62$ d'où $\theta_D = 257 \text{ }^\circ\text{K}$.

Le calcul de la conductivité thermique effectué à l'aide de cette valeur de θ_D donne :

$$K_{\text{théo}} \simeq 84 \text{ mW cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$$

Les valeurs théoriques obtenues avec $\theta_D = 182 \text{ }^\circ\text{K}$ et $\theta_D = 257 \text{ }^\circ\text{K}$ encadrent donc la valeur expérimentale.

Pour le calcul de W_{opl} , la valeur

$$\omega_o = 2 \pi \times 5,7 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

est déterminée d'après les courbes de dispersion (COWLEY [30]) en prenant la valeur moyenne entre

$$(\omega_o)_{q=0} = 2 \pi \times 5,4 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

et

$$(\omega_o)_{q=q_D} = 2 \pi \times 6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

Cependant si nous choisissons pour ω_o cette dernière valeur, ce qui entraîne

$$\frac{\omega_o}{\omega_D} = 1,12 \quad \text{et que nous conservons}$$

$\theta_D = 257 \text{ }^\circ\text{K}$ les valeurs théorique et expérimentale de K sont pratiquement égales

$$K_{\text{théo}} = 67 \text{ mW cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$$

Il est intéressant de noter que, d'après le mécanisme de dispersion envisagé, les énergies des phonons optiques obéissant aux règles de sélection sont voisines de

$$(\omega_o)_q = q_D$$

Cette dernière valeur de ω_o correspondrait donc plus à la réalité physique que la valeur moyenne qui avait été utilisée précédemment.

V. 3. 3. Discussion d'ensemble.

Les résultats obtenus précédemment font ressortir les points suivants.

- 1) Au voisinage de la transition ferroélectrique la contribution aux processus thermiques de la ~~branche~~ transversale optique TO ou "~~branche~~ ferroélectrique", est prédominante. Ceci s'explique parce qu'au voisinage du point de Curie, il existe des modes de vibrations optiques extrêmement voisins des modes acoustiques. Cette proximité favorise des interactions d'un type qui n'existe pratiquement pas dans les cristaux non ferroélectriques.
- 2) Dans le domaine paraélectrique, ce qui est le cas de Sr Ti O_3 aux températures considérées, l'influence du mode ferroélectrique doit disparaître. C'est ce que nous constatons sur les courbes où la variation de la conductivité thermique est proche d'une loi en T^{-1} qui est celle imposée par les processus U dans le cas de diélectriques normaux.
- 3) Dans le cas des corps étudiés, les branches acoustiques A et la branche optique supérieure TO' sont proches l'une de l'autre au voisinage de la limite de la première zone de Brillouin.

En effet nous avons :

$$\frac{\omega_0}{\omega_D} = 1,12 \quad \text{pour Sr Ti O}_3 \quad \frac{\omega_0}{\omega_D} = 1,30 \quad \text{pour Ba Ti O}_3$$

Ceci explique la faible valeur absolue des conductivités thermiques, comme LEROUX-HUGON [43] l'a mis en évidence pour d'autres solides.

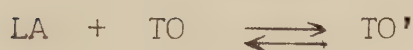
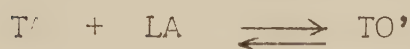
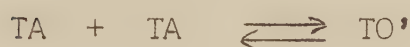
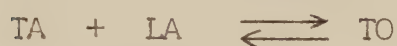
4) D'après nos résultats il nous est impossible d'évaluer l'ordre de grandeur de la conductivité thermique du titanate de baryum au voisinage de la température de Curie. En effet, la conductivité dépend de la chaleur spécifique qu'il faudrait calculer théoriquement en tenant compte de la branche optique transversale TO.

D'une façon générale, nous avons négligé les processus normaux dans le calcul de la conductivité thermique. Bien qu'ils ne contribuent pas directement à la résistance thermique, ils doivent être considérés dans l'établissement de l'équilibre thermique. En effet, ils tendent à produire un quasi-équilibre c'est-à-dire modifient la fonction de distribution des phonons III (6) qui devient :

$$N_{j,\lambda}(\vec{q}) = \left(e^{\frac{\hbar \omega_{j,\lambda} - \vec{\lambda} \cdot \vec{q}}{k T}} - 1 \right)^{-1}$$

où $\vec{\lambda}$ est un vecteur constant dans la direction du gradient de température. Pour calculer la résistance thermique en tenant compte des processus N, il faudrait évaluer l'importance de ces derniers par rapport aux processus U. Ceci représente toujours un des problèmes difficiles dans l'étude de la conductivité thermique de réseau, il n'a été résolu que dans certains cas particuliers.

De plus, nous n'avons pas tenu compte de la dispersion des phonons des branches acoustiques A (spectre de Debye) et des phonons des branches transversales optiques TO et TO'. Un calcul complet devrait considérer à la fois la forme des courbes de dispersions, qui ne sont d'ailleurs pas entièrement déterminées pour Ba Ti O₃, et les différentes branches, longitudinales et transversales [45] [46], du spectre acoustique. En plus, des interactions entre phonons acoustiques seuls, les différentes possibilités d'interactions à trois phonons seraient les suivantes :



Finalement le fait d'utiliser un certain modèle basé sur les résultats d'une théorie semi-microscopique (COCHRAN) ne représente qu'une approche au calcul de la conductivité thermique de corps ferroélectriques.

En effet, même si l'accord entre la théorie précédente et les résultats expérimentaux était parfait, nous ne serions pas renseigné sur la nature microscopique et l'importance relative des phénomènes physiques contribuant à la résistance thermique.

Cependant, il serait intéressant d'examiner :

- si l'extension des calculs au cas des basses températures permet, en particulier pour Sr Ti O₃, d'expliquer les modifications de la conductivité [47] au point de transition (110°K)

et au point de Curie (35°K).

- si le modèle proposé ou un modèle plus élaboré permet de calculer la conductivité thermique d'autres ferroélectriques du type pérovskite et même de ferroélectriques du type sulfate de glycocolle ou KH_2PO_4 [48].

Dans les chapitres précédents (IV et V) nous avons calculé la conductivité thermique de réseau de BaTiO_3 et SrTiO_3 en négligeant l'influence des imperfections de réseau : isotopes, impuretés, devant celle des processus anharmoniques. Mais, dans le cas des solutions solides, la contribution des imperfections de réseau à la résistance thermique est prépondérante, nous allons l'étudier dans le chapitre suivant.

CHAPITRE VI.

Contribution des imperfections de réseau à la résistance thermique.

Dans le cas de cristaux impurs la diffusion des phonons par les imperfections de réseau apporte une contribution supplémentaire à la résistance thermique. Ainsi, pour les solutions solides, aux processus U de diffusion des phonons envisagés précédemment s'ajoutent les processus de diffusion des phonons par les fluctuations de masse. Nous allons rappeler certains résultats relatifs à ce phénomène et les appliquer à l'étude des solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

VI. 1. THEORIE.

Dans le cas de l'approximation de Debye et pour les températures élevées, KLEMENS [49] a calculé la conductivité thermique, en considérant un temps de relaxation $\tau(\omega)$, relatif à chaque processus :

$$\frac{1}{\tau_u} = B''(\tau) \omega^2 \quad \text{avec } B'' \sim T \text{ pour les processus U}$$

$$\frac{1}{\tau_i} = A'' \omega^4 \quad \text{avec } A'' = \frac{\delta^3 r}{4 \pi s^3} \quad \text{pour les fluctuations de masse.}$$

Γ est le paramètre de désordre du réseau défini par :

$$\Gamma = \sum_i x_i \left(\frac{M_i - \bar{M}}{\bar{M}} \right)^2 \quad \text{avec} \quad \bar{M} = \sum_i x_i M_i \quad \text{VI(1)}$$

où x_i et M_i représentent respectivement la concentration et la masse des atomes du type i .

A partir de l'expression de la conductivité thermique, chapitre III, équation III (12), que nous rappelons ici :

$$K = \frac{1}{3} \sum_j \tau_j(\omega) s_j^2 C_j(\omega) d\omega$$

KLEMENS écrit qu'à haute température la contribution de la chaleur spécifique $C(\omega)$ est proportionnelle à ω^2 et que les inverses des temps de relaxation sont additifs :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_u} + \frac{1}{\tau_i}$$

La conductivité thermique devient :

$$K = \frac{k}{2\pi^2 s B''} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{1 + \left(\frac{A''}{B''} \right) \omega^2} \quad \text{VI(2)}$$

soit finalement :

$$K = \frac{k}{2\pi^2 s (B''A'')^{1/2}} \arctg \left[\left(\frac{A''}{B''} \right)^{1/2} \omega_D \right] \quad \text{VI(3)}$$

En l'absence d'imperfections $A'' = 0$, l'expression VI (3) se réduit à :

$$K_0 = \frac{k}{2 \pi^2 s B''} \cdot \omega_D \quad \text{VI(4)}$$

K_0 représente la conductivité thermique due aux processus U et l'on a :

$$K = K_0 \cdot \frac{\text{arc tg } u}{u} \quad \text{VI(5)}$$

$$\text{avec } u = \omega_D \left(\frac{A''}{B''} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \frac{A''}{B''} = \left[\frac{\pi K_0 (6 \pi^2)^{2/3} \delta \Gamma}{2 k \omega_D} \right]$$

Un résultat identique a été obtenu par CALAWAY et VON BAEYER [50] en négligeant les processus N dans l'expression de la conductivité thermique [24] .

Le résultat précédent reste valable dans le cas où des phonons optiques participent à des processus de diffusion du type U, si on néglige le fait que B'' n'est pas tout à fait proportionnel à T [43] .

TAVERNIER [25] a établi une théorie phénoménologique de la conductivité thermique de réseau à haute température. Son étude tient compte simultanément de la diffusion des phonons par les fluctuations de masse, des processus anharmoniques normaux et Umklapp.

Le résultat de la théorie proposée est une relation de proportionnalité entre la conductivité thermique et les

différentes puissances des principaux paramètres microscopiques qui le déterminent : température de fusion T_f , masse moléculaire moyenne M , masse volumique ρ , paramètre de désordre Γ et température T .

$$K \sim \left(\frac{T_f}{M} \right)^{5/4} \left(\frac{\rho}{\Gamma + A \frac{T}{T_f}} \right)^{1/2} \cdot T^{-1/2} \quad \text{VI(6)}$$

Dans cette expression le paramètre de désordre est défini par :

$$\Gamma = \sum_i x_i \left(\frac{M}{M_i} - 1 \right)^2 \quad \text{avec}$$

$$\frac{1}{M} = \sum_i \frac{x_i}{M_i} \quad \text{VI(7)}$$

et A est une constante caractérisant les processus U .

VI. 2. SOLUTIONS SOLIDES DE TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM

Pour l'étude de la conductivité thermique du titanate de baryum et du titanate de strontium purs nous négligeons comme précédemment les fluctuations de masse dues aux isotopes. L'expression VI (5) se réduit alors au seul terme K_0 qui représente la contribution des processus U à la conductivité thermique. Nous pouvons alors calculer K_0 à partir de l'expression IV (1).

Pour les solutions solides il est possible d'évaluer K_0 en admettant que ce terme est une fonction linéaire de la concentration relative x en strontium.

En ce qui concerne les solutions dont la concentration en strontium est telle que leur température de Curie T_c soit voisine de la température de mesure T , la chaleur spécifique présente une anomalie qui n'est pas connue.

Pour ces solutions nous ne pouvons donc pas calculer exactement la conductivité thermique, mais nous devons remarquer que l'anomalie de conductivité doit certainement être assez faible comme dans le cas de $BaTiO_3$ (chapitre II figure 10).

Nous calculons la conductivité thermique K à partir de l'expression VI (5) donnée par KLEMENS.

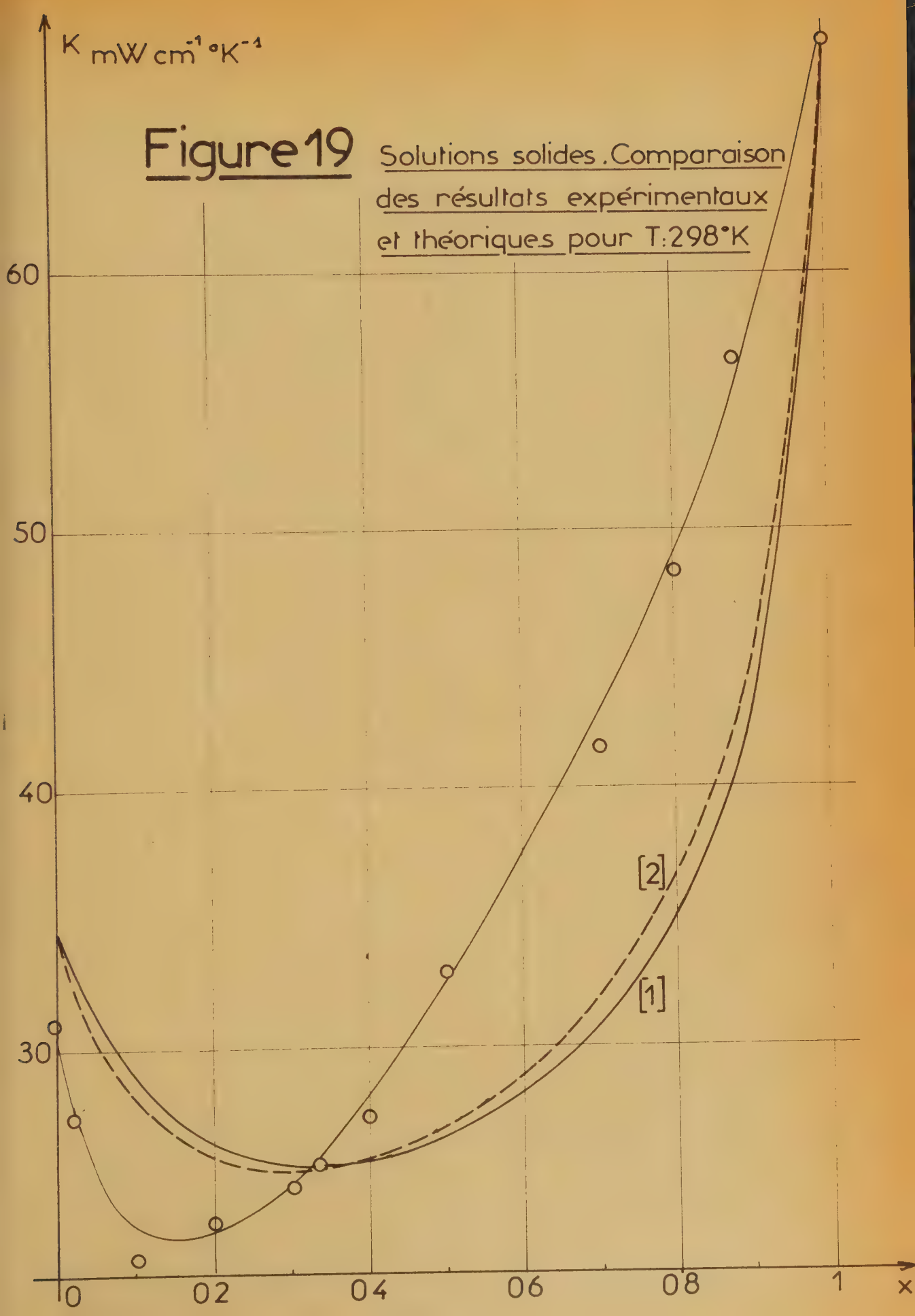
Les valeurs théoriques de K ainsi calculées sont comparées fig (19) courbe (1) et fig (20) courbe (1) à celles obtenues à partir des résultats de mesure de la diffusivité et de la chaleur spécifique [9] [13], pour des températures de 298 °K et 398 °K. Dans cette comparaison la chaleur spécifique est interpolée linéairement en fonction de la concentration.

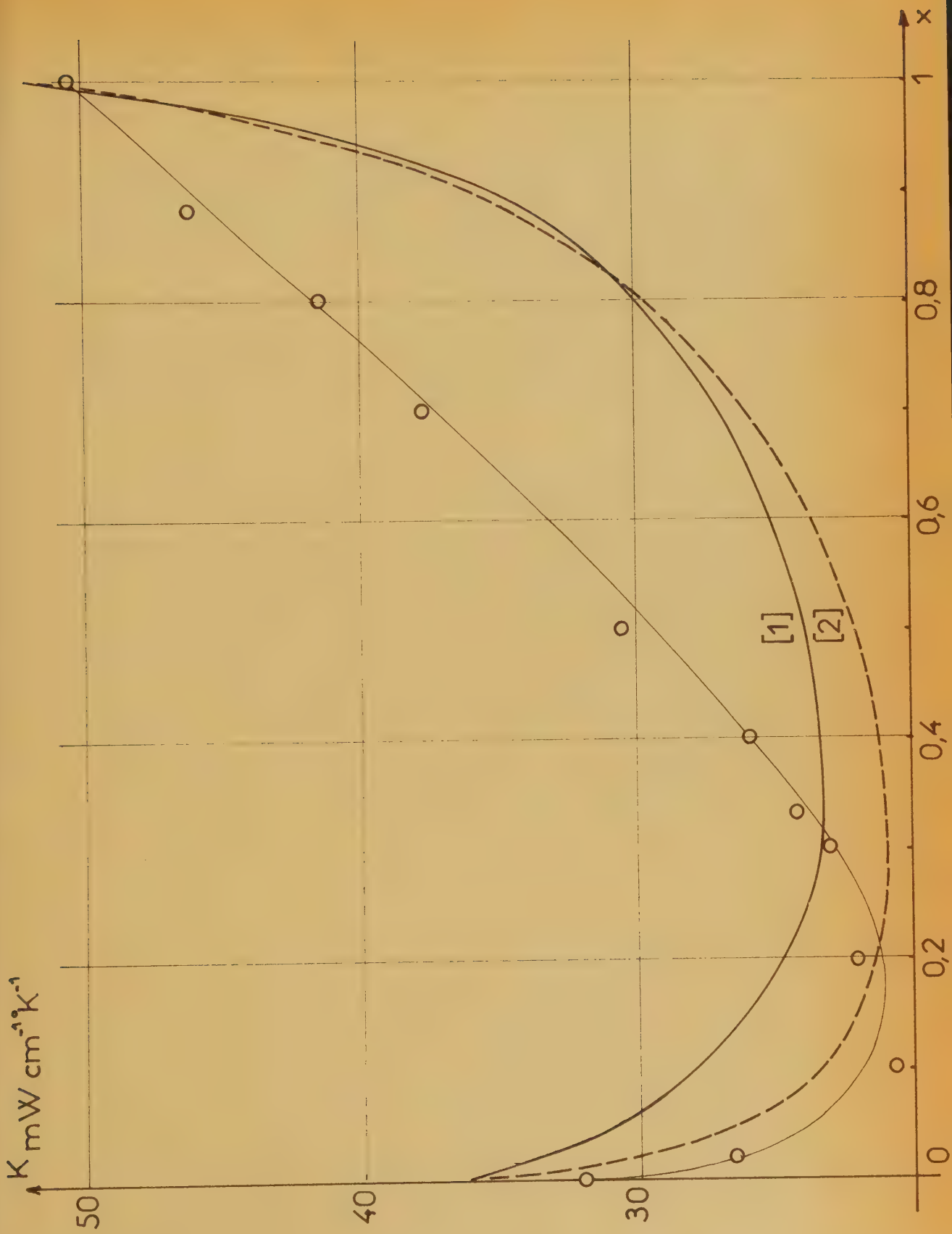
L'accord n'est pas très satisfaisant, l'écart entre les courbes est bien supérieur à la précision expérimentale.

Si la courbe théorique permet de prévoir l'ordre de grandeur du minimum, elle ne permet pas d'en prévoir la position. Des calculs effectués à partir des résultats de ABELES ([51] équation (22)) où il est tenu compte des processus N nous ont montré que la prise en considération de ces processus permet d'abaisser la valeur du minimum, mais ne permet pas de jouer sur sa position. De cette manière il est donc

Figure 19

Solutions solides . Comparaison
des résultats expérimentaux
et théoriques pour T:298°K





impossible de modifier suffisamment la forme de la courbe théorique pour la faire coïncider avec la courbe expérimentale.

Nous avons d'autre part comparé les résultats expérimentaux avec les valeurs de K obtenues à partir de la théorie de TAVERNIER, en extrapolant linéairement T_f , M et ρ .

La variation de la conductivité thermique en fonction de la concentration relative x en strontium est voisine de celle obtenue précédemment : figure (19) courbe (2) et figure (20) courbe (2).

Finalement les théories précédentes qui permettent dans le cas de diélectriques normaux d'obtenir un accord assez satisfaisant avec l'expérience ne suffisant pas à expliquer les résultats expérimentaux obtenus ici, Il semble qu'en plus des fluctuations de masse il faudrait tenir compte de processus supplémentaires de diffusion des phonons acoustiques par les phonons des branches optiques. Cette étude nécessiterait la connaissance des courbes de dispersion des solutions solides et en particulier l'influence des fluctuations de masse sur la "branche ferroélectrique".

C O N C L U S I O N

Des résultats de l'étude que nous avons entreprise se dégagent certains éléments de réponse aux questions que nous nous sommes posées.

La diffusivité thermique du titanate de baryum et du sulfate de glycolle présente une anomalie au voisinage de la transition ferroélectrique; Pour les solutions solides la position de cette anomalie se déplace linéairement en fonction de la concentration relative en strontium.

La valeur de la conductivité thermique calculée à partir de nos mesures de diffusivité et des résultats expérimentaux relatifs à la chaleur spécifique est en bon accord avec les résultats de mesures directes effectuées dans d'autres laboratoires.

Nous avons établi une expression théorique approchée de la conductivité thermique de réseau du titanate de baryum et du titanate de strontium, à partir d'un modèle de courbes de dispersion qui tient compte de la théorie de COCHRAN. Nous attribuons ainsi la modification de la conductivité thermique au voisinage de la transition ferroélectrique du titanate de baryum à des interactions entre les phonons optiques de la "branche ferroélectrique" et les phonons acoustiques. Nous en déduisons que, dans le domaine paraélectrique, ce qui est le cas du titanate de strontium aux températures considérées, l'influence de la "branche ferroélectrique" doit disparaître.

L'accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et théoriques apporte une confirmation supplémentaire à la théorie dynamique de la ferroélectricité proposée par COCHRAN.

Pour le sulfate de glycolle nous n'avons au contraire pas pu donner d'interprétation théorique, parce qu'il est impossible d'appliquer d'une façon sûre la théorie du mode ferroélectrique et que les courbes de dispersion ne sont que très partiellement connues.

De même, dans l'étude des solutions solides, nous trouvons que les fluctuations de masse ne suffisent pas à expliquer les résultats expérimentaux. Il resterait à étudier l'influence des fluctuations de masse sur la "branche ferroélectrique".

Au terme de notre étude le résultat satisfaisant que nous obtenons pour le titanate de baryum suggère d'étendre les mesures et la théorie à d'autres ferroélectriques du type pérovskite. Il serait même intéressant d'envisager le cas des ferroélectriques de structure cristalline plus complexe pour lesquelles la théorie de COCHRAN n'a pas encore été vérifiée.

A N N E X E I.

A. 1. PERTES THERMIQUES

Pour de faibles écarts de température les pertes P_R par rayonnement sont approximativement :

$$P_R \simeq 4\sigma \varepsilon T_0^3 (T - T_0) \quad \text{AI(1)}$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzman, ε le facteur d'émissivité du solide, T_0 la température ambiante, T la température du solide.

Les pertes par convection P_c sont :

$$P_c \simeq g (T - T_0) \quad \text{AI(2)}$$

où g est le coefficient de convection.

A. 2. EVALUATION DES PERTES.

A partir des relations ci-dessus il est possible de calculer d'une façon très approchée l'ordre de grandeur des pertes [1] pour les solides considérés :

$$P = P_R + P_c \simeq 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Ce calcul a été effectué avec les valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma := 5,72 \cdot 10^{-12} \text{ W cm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-4} \\ \varepsilon = 0,8 \\ T = 300 \text{ } ^\circ\text{K} \\ T - T_0 = 0,5 \text{ } ^\circ\text{K} \\ g = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{array} \right.$$

mais il faut remarquer qu'il y a une grande part d'incertitude dans le choix de ξ et g .

On peut d'autre part estimer l'ordre de grandeur des pertes [3] d'après :

$$\alpha_2^2 - \alpha_1^2 = \frac{P}{K} \frac{(a+b)}{ab} \quad \text{AI(3)}$$

où α_2 et α_1 sont les constantes d'affaiblissement et de phase de l'onde thermique en régime alternatif sinusoïdal, a et b les dimensions latérales de l'échantillon.

Ainsi pour le titanate de baryum pur à la température ambiante ($T = 300$ °K), d'après nos mesures nous trouvons :

$$P = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

à la pression atmosphérique

$$P = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

sous vide primaire (10^{-3} mm de mercure)

secondaire (10^{-5} mm de mercure).

Comme il fallait s'y attendre, ces valeurs sont supérieures à celles estimées précédemment, mais elles sont quand même assez faibles pour que la mesure de D par la méthode utilisée tienne compte au premier ordre de leur existence. En effet, le critère de validité [3] est

$$\frac{P_a}{K} \ll 1$$

Dans notre cas :

$$\frac{P_a}{K} = 0,03 \quad \text{à la pression atmosphérique}$$

$$\frac{P_a}{K} = 0,006 \quad \text{sous vide}$$

Ceci se vérifie d'ailleurs expérimentalement car des séries de mesures systématiques de diffusivité thermique effectuées à la température ambiante, et à des températures supérieures, nous ont montré que le fait d'opérer sous pression atmosphérique, vide primaire ou secondaire ne modifiait pas sensiblement les résultats.

La dispersion des valeurs de la diffusivité obtenues dans chacun des cas ne dépasse pas la précision expérimentale.

A N N E X E II.

Résumé du calcul de la résistance thermique due aux processus

U par une méthode variationnelle (ZIMAN [27]).

Le processus de diffusion considéré est un processus à trois phonons.

$$\vec{q} + \vec{q}' \rightleftharpoons \vec{q}'' + \vec{g} \quad \text{AII(1)}$$

Les termes anharmoniques (dus à ces processus) sont traités comme une perturbation H' du hamiltonien H_0 (cf chapitre III). La probabilité de transition induite par ce processus est calculée à partir du résultat de la théorie des perturbations dépendant du temps, elle s'écrit :

$$N_q N_{q'} (1 + N_{q''}) \sum_{qq''} q'', \quad \text{AII(2)}$$

où la fonction $\sum_{qq''} q''$, dépend des règles de sélection :

- conservation de l'énergie
- composition des vecteurs d'onde

et où le produit des trois autres termes correspond aux probabilités d'avoir des états q , q' occupés et un état q'' vide.

L'équation de Boltzman s'écrit :

$$- \vec{s}_q \frac{\partial N_q}{\partial T} \vec{v} \cdot \vec{T} = \iint \left[\left\{ N_q N_{q'} (1+N_{q''}) - (1+N_q)(1+N_{q'}) N_{q''} \right\} \mathcal{Q}_{qq'}^{q''} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left\{ N_q (1+N_{q'}) (1+N_{q''}) - (1+N_q) N_{q'} N_{q''} \right\} \mathcal{Q}_q^{q'q''} \right] d^3 q' d^3 q''$$

III(3)

Dans le second membre de cette équation il est tenu compte de tous les processus du type :



La fonction $\mathcal{Q}_{qq'}^{q''}$ correspond à l'élément de matrice du hamiltonien perturbateur pris dans l'état final et l'état initial.

Cette équation peut être simplifiée en remplaçant dans le premier membre N_q par sa valeur N_q^0 à l'équilibre thermique et en introduisant dans le deuxième membre une fonction Φ_q définie par :

$$N_q = N_q^0 - \Phi_q \frac{\partial N_q^0}{\partial (\hbar \omega)}$$

$$\approx N_q^0 + \Phi_q \frac{N_q^0 (1 + N_q^0)}{k T}$$

III(4)

Le choix du coefficient devant ϕ_q assure que la fonction ϕ_q est une fonction à variation lente. Il est alors possible de linéariser l'équation et de montrer que parmi toutes les fonctions possibles pour ϕ_q la solution de l'équation de Boltzman est celle qui rend minimum l'expression suivante :

$$\frac{1}{K} = \frac{\frac{1}{2 k T^2} \iiint (\phi_q + \phi_{q'} - \phi_{q''})^2 p_{qq''}^q d^3q d^3q' d^3q''}{\left| \int s \cdot \phi_q \frac{\partial N_q^0}{\partial T} d^3q \right|^2} \quad \text{AII(5)}$$

On choisit donc pour ϕ_q une forme vraisemblable dépendant d'un certain nombre de paramètres, on fait varier ces paramètres de façon à rendre l'intégrale précédente minimale et on adopte pour $1/K$ la valeur de ce minimum.

Pour le processus N : $\vec{q} = 0$

La fonction d'essai choisie (ZIMAN [27] p 294) est

$$\phi_q = \vec{q} \cdot \vec{u} ;$$

où $\vec{u}$ est un vecteur unitaire de même direction que le gradient de température. Il vient alors :

$$(\phi_q + \phi_{q'} - \phi_{q''}) = (\vec{q} + \vec{q}' - \vec{q}'') \cdot \vec{u} \quad \text{AII(6)}$$

Comme les processus envisagés conservent les vecteurs d'ondes, le numérateur de l'expression AII(5) s'annule. Mais comme le numérateur ne s'annule pas en général, on en déduit que $1/K = 0$. Les processus N conduisent donc à une conductivité thermique infinie.

Pour les processus U :

La conservation des vecteurs d'ondes n'est plus assurée et avec les mêmes fonctions Φ_q que précédemment, on obtient

$$(\Phi_q + \Phi_q, -\Phi_{q''}) = \vec{g} \cdot \vec{u} \neq 0 \quad \text{AII(7)}$$

$\vec{g}$ étant un vecteur du réseau réciproque.

Avec ce choix de Φ_q le dénominateur de AII(5) peut être simplifié car c'est un multiple de la chaleur spécifique de réseau C :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_{\mathcal{S}_q} (\vec{q} \cdot \vec{u}) N_q^0 d^3q \right] &= \frac{1}{3N} \frac{\partial}{\partial T} \int N \omega N_q^0 d^3q \\ &= \frac{C}{3N} \end{aligned} \quad \text{AII(8)}$$

Pour continuer le calcul la fonction $P_{qq''}^{q''}$, qui représente la probabilité de transition des phonons, est explicitée. Les intégrations sur d^3q' et d^3q'' sont remplacées par une intégration sur dS' ou surface de conservation de l'énergie : lieu des extrémités des vecteurs d'onde satisfaisant aux règles de sélection.

Finalement ZIMAN arrive au résultat :

$$W_u = \frac{1}{K_u} \sim \frac{g^2 N^3 \gamma^2}{kT^2 \rho c^2} \iint N_q^0 N_{q'}^0 (1+N_{q''}) q q' q'' dS' d^3q \quad \text{AII(9)}$$

A N N E X E III.

Théorie de COCHRAN. (*)

Avec les hypothèses précisées dans le chapitre III,
Les équations des mouvements s'écrivent :

$$m_1 \ddot{u}_1 = R_o(v_2 - u_1) + E Z_e \quad \text{AIII(1)}$$

$$m_2 \ddot{u}_2 = k(v_2 - u_2) + E X_e \quad \text{AIII(2)}$$

$$0 = k(u_2 - v_2) + R_o(v_1 - v_2) + E Y_e \quad \text{AIII(3)}$$

Pour un mouvement de pulsation propre ω :

$$m_1 \omega^2 u_1 = R_o(u_1 - u_2) + R_o(u_2 - v_2) - E Z_e \quad \text{AIII(4)}$$

$$m_2 \omega^2 u_2 = R_o(u_2 - u_1) + R_o(v_2 - u_2) + E X_e \quad \text{AIII(5)}$$

$$0 = R_o(u_2 - u_1) + (k + R_o)(v_2 - u_2) - E Y_e \quad \text{AIII(6)}$$

et en éliminant $v_2 - u_2$:

$$m_1 \omega^2 u_1 = R'_o(u_1 - u_2) - E Z'_e \quad \text{AIII(7)}$$

$$m_2 \omega^2 u_2 = R'_o(u_2 - u_1) + E Z'_e \quad \text{AIII(8)}$$

d'où

$$\mu \omega^2 (u_2 - u_1) = R'_o (u_2 - u_1) + E Z'_e \quad \text{AIII(9)}$$

μ , R'_o et Z' étant définis par les équations III.

(*) Dans cette annexe nous utilisons le système d'unités CGS, employé par COCHRAN dans sa publication.

D'autre part si V est le volume de la maille la polarisation est définie par :

$$P = \frac{1}{V} (Z_e u_1 + X_e u_2 + Y_e v_2)$$

$$= \frac{Z_e}{V} (u_1 - u_2) - \frac{Y_e}{V} (u_2 - v_2) \quad \text{AIII(10)}$$

soit en éliminant $(u_2 - v_2)$ à partir de AIII(6) :

$$P = \frac{Z_e'}{V} (u_1 - u_2) - \frac{(Y_e)^2}{V(R_o + k)} E \quad \text{AIII(11)}$$

Le champ local E est différent pour les ondes longitudinales et transversales [29] [57]

$$E = \frac{4\pi}{3} P \quad \text{pour les ondes transversales (champ de Lorentz)}$$

$$= -\frac{8\pi}{3} P \quad \text{pour les ondes longitudinales (champ de Lorentz et champ macroscopique - } 4\pi P)$$

Des équations AIII(9) et AIII(11) on déduit

$$\mu \omega^2 = R_o' - E \frac{(Z_e')^2 / V}{1 - E/V \frac{(Y_e)^2}{R_o + k}} \quad \text{AIII(12)}$$

Si l'on considère le cas des vibrations haute fréquence (vibrations optiques) qui font seulement intervenir le mouvement de la caville :

$$u_1 = u_2 = 0 \quad \text{d'après AIII(11)}$$

$$P = \frac{E}{V} \frac{(Ye)^2}{R_o + k} \quad \text{AIII(13)}$$

or $\frac{PV}{E} = \alpha_e$ est la polarisabilité électronique de l'ion négatif.

Elle dépend de la constante diélectrique haute fréquence ϵ_∞ , d'après la formule de Clausius-Mossotti :

$$\frac{4\pi \alpha_e}{3V} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \quad \text{AIII(14)}$$

Finalement à partir des expressions AIII(13) et AIII(14) COCHRAN établit les relations suivantes :

$$\mu \omega_{TO}^2 = R'_o - \frac{4\pi (\epsilon_\infty + 2)(Z'e)^2}{9V} \quad \text{AIII(15)}$$

$$\mu \omega_{LO}^2 = R'_o + \frac{8\pi (\epsilon_\infty + 2)(Z'e)^2}{9V \epsilon_\infty} \quad \text{AIII(16)}$$

qui sont utilisées dans le chapitre III.

B I B L I O G R A P H I E.

- [1] CARSLAW. H.S. & JAEGER J.C.
Conduction of heat in solids. Clarendon Press (1959)
- [2] ANGSTRÖM
Phil Mag. 25 - 130 (1863)
- [3] PERRON J.C.
Thèse Paris (1960)
- [4] JONA F. & SHIRANE G.
Ferroelectric Crystals Pergamon Press (1962)
- [5] RUSHMAN D.S. & STRIVENS M.A.
Trans. Faraday Soc. 42 A p 231 (1946)
- [6] GRÄNICHER H. & JATIKS O.
Nuovo Cimento Suppl. 11 p 480 (1954)
- [7] MERZ W.
Phys. Rev. 78 - p52 (1950)
- [8] REMOISSENET M. & GODEFROY L.
C.R. Acad. Sc. Paris 262 p 56 (1966)
- [9] DURPAIRE J.P. & BAUMBERGER C.
Communication privée R P C - C S F Dijon
- [10] YOSHIDA I., NOMURA S. & SAWADA S.
J. Phys. Soc. Japan 13 p 1550 (1958)

- [11] YOSHIDA I.
J. Phys. Soc. Japan 15 n°12 p 2111 (1960)
- [12] SUEMENE Y.
J. Phys. Soc. Japan 20 n°1 p 174 (1965)
- [13] TODD S.S. & LORENSON R.E.
J. Amer. Chem. Soc. 74 p 2043 (1952)
- [14] REMOISSENET M.
C.R. Acad. Sc. Paris 260 p 6072 (1965)
- [15] HOSHINO S., MITSUI T., JONA F & PEPINSKY R.
Phys. Rev. 115 p 323 (1959)
- [16] DIMAROVA E.N. & POPLAVKO Y.U.
Soviet Physics. Solid State 6 n°9 p 2293 (1965)
- [17] IOFFE I.V.
Soviet Physics Solid State 8 p 2619 (1967)
- [18] PEIERLS R.
Quantum Theory of Solids Oxford (1955)
- [19] CARRUTHERS P.
Rev. Mod. Physics 33 n°1 p 92 (1961)
- [20] TAVERNIER J.
J. Phys. Suppl au n°2 T 28 p C1-40 (1967)
- [21] POMERANCHUK I.
Phys. Rev. 60 p 820 (1941)

- [22] HERPIN A.
Ann. Phys. 7 p 91 (1952)
- [23] KLEMENS P.G.
Proc. Roy. Soc. A 208 p 108 (1951)
- [24] CALAWAY J.
Phys. Rev. 113 p 1046 (1959)
- [25] TAVERNIER J.
Thèse Paris (1960)
- [26] CARRUTHERS P.
Phys. Rev. 125 p 123 (1962)
- [27] ZIMAN J.M.
Electrons and Phonons Clarendon Press Oxford (1960)
- [28] LEIBFRIED G. & SCHLÖMAN E.
Nachr. Akad. Wiss Göttingen Math. Phys. kl 20 p A1 (1954)
- [29] BORN M. & VON KARMAN T.
Phys. Zeit 14 p 15 (1913)
- BORN M. & HUANG K.
Dynamical theory of crystal lattices Clarendon Press
Oxford (1954)
- [30] COCHRAN W.
Advan Phys. 9 p 387 (1960)
- [31] DICK B.G. & OVERHAUSER W.
Phys. Rev. 112 p 90 (1958)

- [32] LYDDANE R.H., SACHS R.G. & TELLER E.
Phys Rev. 59 p 673 (1941)
- [33] BARKER A.S. & TINKHAM M.
Phys. Rev. 125 p 1527 (1962)
- [34] SPITZER W.G., MILLER R.C. KLEINMANN D.A. & HOWARI L.E.
Phys. Rev. 126 p 1710 (1962)
- [35] BARKER A.S.
Phys. Rev. 145 p A 391 (1966)
- [36] COWLEY R.A.
Phys. Rev Letters 9 p 159 (1962)
Phys. Rev. 134 p A 981 (1964)
- [37] NETTLETON R.E.
Phys. Rev. 140 p A 1453 (1965)
- [38] LEFKOWITZ I.
Proc. Phys. Soc. 80 p 868 (1962)
- [39] BALLANTYNE J.M.
Phys. Rev. 136 p A 429 (1964)
- [40] HARADA J., TANAKA M. & HONJO G.
J. Phys. Soc. Japan 21 p 968 (1966)
- [41] HARADA J. & HONJO G.
J. Phys. Soc. Japan 22 p 45 (1967)
- [42] NAKAMURA T.
J. Phys. Soc. Japan 21 p 491 (1966)

- [43] LEROUX-HUGON P.
Thèse Paris (1965)
- LEROUX-HUGON P. & VEYSSIE J.J.
Phys. Stat. Sol. 8 p 561 (1965)
- [44] MANTE A.J.H. & VOLGER J.
Phys. Letters 24 A p 139 (1967)
- [45] HOLLAND M.G.
Phys. Rev. 132 p 2461 (1963)
- [46] BHANDARI G.M. & VERMA G.S.
Phys. Rev. 140 p A 2101 (1965)
- [47] HEGENBARTH E. P
Proc Intern. Meeting on Ferroelectricity Vol 1
Prague (1966)
- [48] SUEMENE Y.
J. Phys. Soc. Japan 22 p 735 (1967)
- [49] KLEMENS P.G. . . .
Phys. Rev. 119 p 507 (1960)
Solid State Physics Vol 7 Acad Press Inc N Y (1960°)
- [50] CAIAWAY J. & VON BAEYER
Phys. Rev. 120 p 1149 (1960)
- [51] ABELES B.
Phys. Rev. 131 p 1906 (1963)

- [52] REMOISSENET M.
C.R. Acad Sc. Paris 264 p 1588 (1967)
- [53] BOND, MASON & Mc SKIMIN
Phys. Rev. 82 p 442 (1951)
- [54] BELL R.O. & RUPPRECHT G.
Phys. Rev. 129 p 90 (1963)
- [55] BILLARD P. & CORNILLAULT G.
Acta electronica 6 n°2 (1962)
- [56] MITSUI T. & WESTPHAL. W.B.
Phys. Rev. 124 p 1354 (1961)
- [57] KAHANE A.
J. Phys. 24 p 394 (1963)

S O M M A I R E.

INTRODUCTION.	Page 1
CHAPITRE I.	4
I.1. Généralités : Conductivité thermique	4
I.2. Diffusivité thermique	6
I.3. Principe de la méthode de mesure de la diffusivité	8
I.4. Dispositif expérimental	10
I.4.1. Appareillage électronique	11
I.4.2. Porte-échantillon	11
I.4.3. Détection et enregistrement	12
CHAPITRE II. Mesures et résultats.	15
II.1. Diffusivité thermique des titanates de baryum et de strontium et de leurs solutions solides	15
II.2. Conductivité thermique	17
II.3. Diffusivité thermique du sulfate de glycolle	18
CHAPITRE III.	21
III.1. Vibrations de réseau	21
III.2. Processus de diffusion des phonons	23
III.3. Equation de Boltzman	25
III.3.1. Temps de relaxation	26
III.3.2. Résolution variationnelle de l'équation de Boltzman	28
III.4. Corps ferroélectriques : phonons optiques	30
III.5. Théorie de Cochran	31

CHAPITRE IV. Conductivité thermique de ferroélectriques du type pérovskite : titanate de baryum et titanate de strontium	36
IV.1. Modèle de courbes de dispersion	36
IV.2. Calcul de la conductivité thermique	38
IV.2.1. Calcul de W_{op1}	39
IV.2.2. Calcul de W_{op2}	40
CHAPITRE V. Comparaison de la théorie avec les résultats expérimentaux	45
V.1. Cas du titanate de baryum	45
V.1.1. Valeur de la conductivité thermique à la température ambiante : $T = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}$	45
V.1.2. Comparaison qualitative	46
V.2. Cas du titanate de strontium	49
V.3. Discussion	50
V.3.1. Résultats obtenus pour le titanate de baryum	50
V.3.2. Résultats obtenus pour le titanate de stontium	51
V.3.3. Discussion d'ensemble	53
CHAPITRE VI. Contribution des imperfections de réseau à la résistance thermique	57
VI.1. Théories.	57
VI.2. Solutions solides des titanates de baryum et de strontium	60
CONCLUSION	63
ANNEXE I	65
A.1. Pertes thermiques	65
A.2. Evaluation des pertes	65

ANNEXE II Résumé du calcul de la résistance thermique due aux processus U, par une méthode variationnelle	68
ANNEXE III. Théorie de Cochran	72
BIBLIOGRAPHIE	75

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Les groupes cristallographiques

